

# RARE EARTH MAGNET AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND METHOD OF MANUFACTURING MULTILAYER OBJECT

Publication number: JP2005285793

Publication date: 2005-10-13

Inventor: SAKAMOTO TAKESHI; MORI MASAMI; MIWA MASASHI; TANAKA MICHIO

Applicant: TDK CORP

Classification:

- international: C22C38/00; H01F41/02; C22C38/00; C22C38/00; H01F41/02; C22C38/00; (IPC1-7): C22C38/00; H01F41/02

- european:

Application number: JP20040092706 20040326

Priority number(s): JP20040092706 20040326

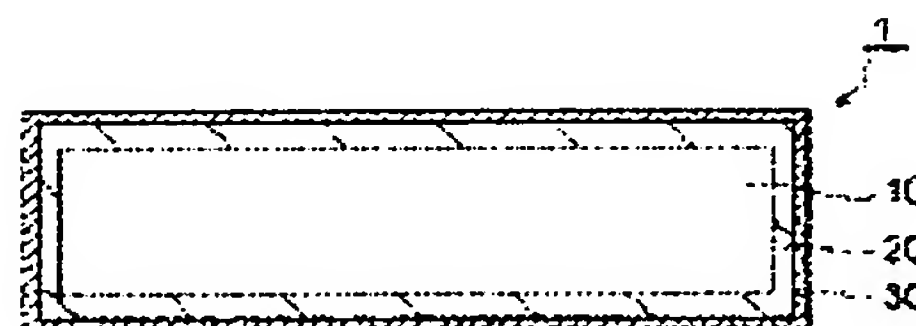
Report a data error here

## Abstract of JP2005285793

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rare earth magnet having a sufficiently high corrosion resistance.

SOLUTION: The rare earth magnet 1 comprises a magnet element 10 containing rare earth elements, an essentially amorphous layer 20 formed on the surface of the magnet element 10, and a protection layer 30 formed on the surface of the amorphous layer 20. The amorphous layer 20 contains the same material as the main component element of a magnet material contained in the magnet element 10.

COPYRIGHT: (C)2006,JPO&NCIPI



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

The magnet element assembly containing rare earth elements,  
The substantial amorphous layer formed on the front face of the magnet element assembly,  
It has the protective layer formed on the front face of the amorphous layer,  
Said amorphous layer is a rare earth magnet characterized by containing the same element as the major element of the magnet ingredient contained in said magnet element assembly.

[Claim 2]

The rare earth magnet according to claim 1 with which the presentation ratio of said element contained in said amorphous layer is characterized by the presentation ratio of said major element contained in said magnet element assembly, and the substantially same thing.

[Claim 3]

The rare earth magnet according to claim 1 or 2 with which arithmetic mean granularity Ra of the front face by the side of said protective layer of said amorphous layer is characterized by being 0.3-1.5 micrometers.

[Claim 4]

The magnet element assembly containing rare earth elements,  
The substantial amorphous layer which a solid particulate or a particle beam is made to collide with the front face of said magnet element assembly, and near [ said ] the front face of said magnet element assembly is deteriorated, and is obtained,  
The protective layer formed on the front face of the amorphous layer,  
The rare earth magnet characterized by preparation \*\*\*\*.\*.

[Claim 5]

A rare earth magnet given in any 1 term of claims 1-3 characterized by said amorphous layer being what a solid particulate or a particle beam is made to collide with the front face of said magnet element assembly, and near [ said ] the front face of said magnet element assembly is deteriorated, and obtained.

[Claim 6]

The collision process which makes a solid particulate or a particle beam collide with the front face of the magnet element assembly containing rare earth elements,  
The protection stratification process which forms a protective layer on the front face after said collision process of said magnet element assembly,  
The manufacture approach of the rare earth magnet characterized by preparation \*\*\*\*.\*.

[Claim 7]

The manufacture approach of the rare earth magnet according to claim 6 characterized by making a solid particulate or a particle beam collide so that near the front face of said magnet element assembly may be made to transform and an amorphous layer may be formed in said collision process.

[Claim 8]

Said particle beam is the manufacture approach of a neutral particle beam, an ion beam, a molecule beam or a radical beam, and the rare earth magnet according to claim 6 or 7 that comes out and is characterized by a certain thing.

**[Claim 9]**

The manufacture approach of the rare earth magnet according to claim 8 characterized by said particle beam being what generated by plasma discharge.

**[Claim 10]**

The manufacture approach of the multilayer object characterized by making a solid particulate or a particle beam collide with the front face of the magnet element assembly containing rare earth elements, and deteriorating near [ said ] the front face of said magnet element assembly in a substantial amorphous layer.

**[Claim 11]**

Said particle beam is the manufacture approach of a neutral particle beam, an ion beam, a molecule beam or a radical beam, and the multilayer object according to claim 10 that comes out and is characterized by a certain thing.

**[Claim 12]**

The manufacture approach of the multilayer object according to claim 11 characterized by said particle beam being what generated by plasma discharge.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to a rare earth magnet especially the rare earth magnet which prepared the protective layer on the front face, its manufacture approach, and the manufacture approach of the multilayer object with which the rare earth magnet is equipped.

[Background of the Invention]

[0002]

the R-Fe-B system magnet which the so-called R-Fe-B system magnet (R shows rare earth elements, such as Nd.) is developed as a permanent magnet in which the high energy product of 25 or more MGOes is shown in recent years, for example, is formed of sintering by the patent reference 1 -- moreover, by the patent reference 2, what is formed of high-speed quenching is indicated. However, since a R-Fe-B system magnet contained the rare earth elements and iron which oxidize comparatively easily as a principal component, the corrosion resistance was very low and it had technical problems, like that originate in that and the engine performance as a magnet deteriorates at the time of manufacture and use, and/or the manufactured magnetic dependability is comparatively low. For the purpose of improving the corrosion resistance of such a R-Fe-B system magnet, the proposal which forms various protective coats in the magnet front face is made until now as indicated by the patent reference 3-9.

[0003]

In the patent reference 3, the oxidation-resistant improvement of the permanent magnet which uses rare earth, boron, and iron as a principal component is more specifically meant. The permanent magnet which comes to cover an anti-oxidation plating layer to the permanent magnet body surface where R(at least one sort however, among rare earth elements in which R contains Y)8 atom % - 30 atom %, B-2 atom % - 28 atom %, and Fe42 atom % - 90 atom % are used as a principal component, and the main phase consists of a tetragonal phase is proposed. The plating of the metal or alloy which has oxidation resistance, such as nickel, Cu, and Zn, or these composite coatings are indicated by this patent reference 3.

[Patent reference 1] JP,59-46008,A

[Patent reference 2] JP,60-9852,A

[Patent reference 3] JP,60-54406,A

[Patent reference 4] JP,60-63901,A

[Patent reference 5] JP,60-63902,A

[Patent reference 6] JP,61-130453,A

[Patent reference 7] JP,61-166115,A

[Patent reference 8] JP,61-166116,A

[Patent reference 9] JP,61-270308,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0004]

However, when this invention persons examined in the detail the rare earth magnet which contains the conventional rare earth elements including the thing of a publication in the above-mentioned



patent reference 1-9, they found out that this conventional rare earth magnet did not have sufficient corrosion resistance. That is, when the salt spray test specified to JIS-C -0023-1989 was performed to the rare earth magnet equipped with the above-mentioned anti-oxidation plating layer indicated by the patent reference 3, for example, this invention persons found out that corrosion was accepted in the magnet element assembly of the rare earth magnet.

[0005]

Here, with a "salt spray test", a 5\*\*1 mass %NaCl water solution (pH=6.5-7.2) is contacted in a sample in the state of a detailed damp deep fog under an about 35-degree C temperature condition for 24 hours, and it is carried out by checking the corroded condition of a sample. As a factor corrosion is accepted to be to a magnet element assembly by the salt spray test, generation of the pinhole in a protective layer (anti-oxidation plating layer) etc. can be considered. If a pinhole generates to the protective layer of a rare earth magnet, the corrosion factor matter in an ambient atmosphere (oxygen, a sulfide, moisture, salt, etc.) will invade from the pinhole, and it will become the factor which makes a magnet element assembly corrode. Since especially a rare earth magnet is corroded very easily, the conventional rare earth magnet corrosion is accepted to be to a magnet element assembly by the salt spray test cannot necessarily say it as what is excellent in corrosion resistance enough in an actual operating environment.

[0006]

Then, this invention is made in view of the above-mentioned situation, and it aims at offering the rare earth magnet which has the corrosion resistance which was fully excellent.

[Means for Solving the Problem]

[0007]

this invention persons found out that the new layer which has different structure from a magnet element assembly was formed near [ the ] a front face by performing specific processing to the front face of the magnet element assembly containing rare earth elements. And also to corrosion factor matter, such as oxygen, a sulfide, moisture, and a chloride, the new layer is a stable layer chemically, and traces excelling also in mechanical stability, and came to complete this invention.

[0008]

That is, the rare earth magnet of this invention is equipped with the magnet element assembly containing rare earth elements, the substantial amorphous layer formed on the front face of the magnet element assembly, and the protective layer formed on the front face of the amorphous layer, and the above-mentioned amorphous layer is characterized by containing the same element as the major element of the magnet ingredient contained in a magnet element assembly. Here, an "amorphous layer" means the layer the configuration element of whose is in an amorphous condition, i.e., the solid-state layer of the amorphism which gathered without constituting the crystal which has regular spatial arrangement.

[0009]

Moreover, "a substantial amorphous layer" means the amorphous layer which may also include a crystal with difficult detection with a well-known electron diffraction method and a well-known X-ray diffraction method. In addition, generally, an electron is irradiated at the matter and, as for an electron diffraction method, the electron wave scattered about with each atom which constitutes the matter analyzes the structure of the matter from the diffraction figure in which it interfered according to the phase contrast which became settled according to atomic mutual physical relationship.

Moreover, an X-ray diffraction method photos the X diffraction image from the range with a crystal, change of local reflectivity is observed, and the structure of the matter is analyzed.

[0010]

"The major element of a magnet ingredient" means the element needed for functioning as a magnet. For example, when "the major elements of a magnet ingredient" is Sm and Co when "the major elements of a magnet ingredient" is R, Fe, and B when the rare earth magnet of this invention is a R-Fe-B system magnet, and it is a Sm-Co system magnet, and it is a Sm-Fe-N system magnet, "the major elements of a magnet ingredient" is Sm, Fe, and N.

[0011]

Even if it performs an above-mentioned salt spray test to the rare earth magnet of this this invention, the corrosion of a magnet element assembly which was generated with the conventional rare earth

magnet is not accepted. Although the factor is not clarified, now, this invention persons consider it as follows. However, a factor is not limited to these.

[0012]

For example, the magnet element assembly of the rare earth magnet of a R-Fe-B system mentioned above is constituted mainly including the main phase 50, the rare earth rich phase 60 containing comparatively many rare earth elements, and the boron rich phase 70 containing comparatively many boron, as typically shown in drawing 3. As for this rare earth rich phase 60, that most is considered to exist between the particles of the main phase 50.

[0013]

As for a rare earth magnet corroding very easily, this rare earth rich phase 60 is considered because it is activity chemically to the corrosion factor matter. That is, the rare earth rich phase 60 tends to oxidize easily as compared with the phase which cannot form the passive state film in the front face upwards easily, and consists of other metals. Therefore, the rare earth rich phase 60 is directly exposed to a perimeter ambient atmosphere, the corrosion factor matter is contacted, and it is surmised that an oxidation reduction reaction with this matter generates an oxide, a sulfide, a metal salt, etc. (that is, it corrodes). And if the rare earth rich phase 60 corrodes, since a magnet element assembly will stiffen and the main phase 50 and the boron rich phase 70 will become easy to exfoliate from the front face of a magnet element assembly, it is thought that it leads to the fall of a magnet property.

[0014]

Moreover, since the magnet element assembly of the rare earth magnet of a R-Fe-B system has the crystal structure, it usually has the crystal defect of the plane defect by the line defect by the point defect by a vacancy etc., a rearrangement, etc., a grain boundary, etc. Since especially the boundary of the main phase 50, the rare earth rich phase 60, and the boron rich phase 70 forms the same structure condition as the boundary of the crystal grain in the polycrystalline substance, it is thought that most of the boundary exists as a grain boundary. Generally it is known that this grain boundary will cause localized corrosion since the corrosion factor matter can invade easily.

[0015]

The conventional rare earth magnet was equipped with the protective layer which makes a component a metallic oxide (silicon shall also be contained in a metal in this specification) or metal nitrides, such as a metal, resin, and SiO<sub>2</sub>, on the front face of this magnet element assembly.

[0016]

Since the metal itself is easily corroded by salt water, the opening penetrated into the corrosion part of a protective layer will produce the rare earth magnet equipped with the protective layer which makes a metal a component among these. Consequently, if a salt spray test is performed to this rare earth magnet, salt water will invade from the opening produced by corrosion. And it is considered that the salt water which penetrated the protective layer permeates the crystal defect of the grain boundary in a rare earth rich phase and/or a magnet element assembly front face etc., and makes a magnet element assembly corrode.

[0017]

Moreover, an each atom's (ion's) on [ the protective layer ] and based on association between [ a metal atom and an oxygen atom ] or between metal atom and nitrogen atom in rare earth magnet equipped with protective layer which makes metallic-oxide or metal nitride's component's existence location is considered to be fixed to some extent. It originates in this, the empty site (part) where an oxygen atom or a nitrogen atom cannot exist in a protective layer at a metal atom list exists, and it is presumed that a detailed pinhole or a detailed defect etc. will arise to that empty site. Consequently, if a salt spray test is performed to this rare earth magnet, salt water will invade from the above-mentioned pinhole etc. And it is considered that the salt water which penetrated the protective layer permeates the crystal defect of the grain boundary in a rare earth rich phase and/or a magnet element assembly front face etc., and makes a magnet element assembly corrode.

[0018]

Furthermore, since wet process, such as the solution applying method, is used for the rare earth magnet equipped with the protective layer which makes resin a component as the formation approach of a protective layer, when it dried or heats a solution, internal stress will occur in a

protective layer, it will originate in it, and gaps, such as a crack, will produce it in a protective layer. Consequently, if a salt spray test is performed to this rare earth magnet, salt water will invade from a crack etc. And it is considered that the salt water which penetrated the protective layer permeates the crystal defect of the grain boundary in a rare earth rich phase and a magnet element assembly front face etc., and/or the strain part of the magnet element assembly front face accompanying the crack in a protective layer, and makes a magnet element assembly corrode.

[0019]

On the other hand, the amorphous layer (only henceforth an "amorphous layer") with the rare earth magnet of this invention substantial between a magnet element assembly and a protective layer is formed. Thereby, since the salt water which penetrated the protective layer is prevented by the amorphous layer in invasion to a magnet element assembly, it is surmised that the corrosion of a magnet element assembly is prevented.

[0020]

That is, atomic arrangement peculiar to a crystallized state hardly exists in such an amorphous layer, but since the configuration element is mixed with homogeneity, it is hard to produce isotropic and the vacancy which the crystal defect of an above-mentioned grain boundary etc. does not exist substantially, and salinity etc. can move into a layer. Furthermore, since it is hard to generate the deformation device based on the dislocation loop which may exist in the layer by preparing an amorphous layer, it is hard to be influenced of external force, residual stress, etc. It originates in these and it is thought in the rare earth magnet of this invention that an amorphous layer shows high corrosion resistance. Moreover, since the rare earth rich phase 60 which is easy to corrode hardly exists in an amorphous layer, it is thought that an amorphous layer shows high corrosion resistance also from such a viewpoint. Consequently, since an amorphous layer can prevent invasion to the magnet element assembly of salt water, it is thought that the corrosion of a magnet element assembly is fully prevented.

[0021]

Furthermore, in the rare earth magnet of this invention, though the crystal phase exists in the amorphous layer locally, unless an above-mentioned pinhole or an above-mentioned crack etc. exists in the protective layer field on the field where the crystal phase exists, the crystal phase does not contact salt water.

[0022]

That is, the rare earth magnet of this invention will be considered that the corrosion accompanying invasion of salt water does not advance, if a pinhole and a crack exist in a certain field in a protective layer and a crystal phase moreover does not exist in an amorphous layer field with the field bottom. And since such a field's existence probability becomes what multiplied by the those fields' in protective layer and amorphous layer existence probability, it will become very low. Therefore, if the rare earth magnet of this invention has the corrosion resistance which was fully excellent, this invention persons think.

[0023]

Furthermore, when it takes into consideration that they are the motor for automobiles, a special motor, a servo motor, a linear actuator, a voice coil motor, a motor for equipments, an industrial use motor, etc. in the application of a rare earth magnet as that by which a rare earth magnet is exposed to a comparatively cruel ambient atmosphere, the rare earth magnet of this invention corrosion is not accepted to be by the trial mentioned above, either has the corrosion resistance which was fully excellent.

[0024]

In the rare earth magnet of this invention, the presentation ratio of the element contained in the above-mentioned amorphous layer is substantially [ as the presentation ratio of the major element contained in a magnet element assembly ] desirable in it being the same. When it explains concretely, for example the magnet element assembly with which the rare earth magnet of this invention is equipped is an element assembly of a R-Fe-B system magnet, the presentation ratio of those elements in a magnet element assembly and the presentation ratio of those elements in an amorphous layer are substantially desirable in it being the same about R, Fe, and B which are the major element of the magnet element assembly.



[0025]

Since such a rare earth magnet can produce a magnet element assembly and an amorphous layer from the same raw material and does not moreover need to adjust those presentation ratios, it becomes possible [ simplifying a production process generally ]. Moreover, since formation of a magnet element assembly and formation of an amorphous layer can be performed continuously, it is hard coming to form an impurity layer in the front face of a magnet element assembly, and exfoliation of an amorphous layer, a corrosion resistance fall, etc. can prevent the fault resulting from an impurity layer further.

[0026]

Moreover, in the rare earth magnet of this invention, it is desirable that arithmetic mean granularity Ra of the front face by the side of the protective layer of the above-mentioned amorphous layer is 0.3-1.5 micrometers.

[0027]

Here, arithmetic mean granularity Ra is arithmetic mean granularity Ra defined by JIS-B -0601-1994. When only criteria die-length L was sampled in the direction of that average line from the granularity curve of the arbitration of the front face of the above-mentioned amorphous layer, the X-axis is taken in the direction of the average line of this sampling part, the y-axis is taken in the direction of longitudinal magnification in more detail and a granularity curve is expressed with  $y=f(X)$ , the value calculated by the following formula (1) is said.

[0028]

[Equation 1]

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx \quad \dots (1)$$

[0029]

Since the front face in which a protective layer is formed in a rare earth magnet is made into the split face of predetermined arithmetic mean granularity Ra according to this invention, a protective layer and an amorphous layer paste up firmly. Therefore, since the adhesion of an amorphous layer and a protective layer becomes good, a protective layer stops being able to exfoliate from an amorphous layer easily.

[0030]

Here, since local thickness will become very thin in the protective layer field on the heights of an amorphous layer front face when the thickness of a protective layer is comparatively thin if arithmetic mean granularity Ra becomes larger than 1.5 micrometers, it is in the inclination a pinhole etc. becomes easy to generate to the field. Moreover, since local thickness becomes very thick in the protective layer field on the crevice of an amorphous layer front face when the thickness of a protective layer is comparatively thick, it is in the inclination for the magnetic properties of the rare earth magnet in the field to fall. On the other hand, when arithmetic mean granularity Ra becomes smaller than 0.3 micrometers, it is in the inclination for a protective layer to become easy to exfoliate from an amorphous layer.

[0031]

Moreover, in the rare earth magnet of this invention, it is desirable that an amorphous layer is what a solid particulate or a particle beam is made to collide with the front face of a magnet element assembly, and near the front face of a magnet element assembly is deteriorated, and is obtained.

[0032]

Here, a "solid particulate" means particulate-solid objects, such as an abrasive grain, and a "particle beam" serves as thin flow with a common travelling direction, progresses, and means the ensemble of a microscopic particle who hardly collides inside.

[0033]

This rare earth magnet can have the corrosion resistance which was fully excellent. Although the factor is not clarified, now, this invention persons consider it as follows. However, a factor is not limited to these.



[0034]

That is, if these are made to collide with the front face of a magnet element assembly by injection of a solid particulate, or the exposure of a particle beam, the surface field with which it collided will carry out heating fusion quickly. By the thermal diffusion inside a magnet element assembly, it cools quickly and this heating field is re-solidified. Thus, since the surface field of the magnet element assembly by which the temperature up was carried out for a short time to near the melting point is cooled rapidly, it is thought that an amorphous layer is formed.

[0035]

Moreover, a solid particulate is considered that the impulse force to the own front face of a particle acts. That is, since the front face of a magnet element assembly is struck by the solid particulate, the so-called forging operation takes place and it is thought by carrying out the compression set of near the front face of a magnet element assembly that an amorphous layer is formed.

[0036]

The rare earth magnet of this invention is characterized by having the magnet element assembly containing rare earth elements, the amorphous layer which a solid particulate or a particle beam is made to collide with the front face of the above-mentioned magnet element assembly, and near the front face of a magnet element assembly is deteriorated, and is obtained, and the protective layer formed on the front face of the amorphous layer. Since this rare earth magnet has the same amorphous layer as \*\*\*\*, it can have the corrosion resistance which was fully excellent.

[0037]

Moreover, the manufacture approach of the rare earth magnet of this invention is characterized by having the collision process which makes a solid particulate or a particle beam collide with the front face of the magnet element assembly containing rare earth elements, and the protection stratification process which forms a protective layer on the front face after the collision process of the above-mentioned magnet element assembly.

[0038]

If a magnet element assembly is exposed into air, an about several nm thin oxide film (when water is included, it is the passive state film) will usually be formed in the front face of a magnet element assembly. With the rare earth magnet in which the protective layer was formed on this magnet element assembly, since the adhesion of a protective layer and a magnet element assembly falls, it is thought that a protective layer becomes easy to exfoliate from a magnet element assembly.

[0039]

However, since a surface part is etched by the particle in case according to the manufacture approach of the rare earth magnet of this invention a particle is made to collide and an amorphous layer is formed in the front face of a magnet element assembly, the corrosion part on the front face of a magnet element assembly can be removed.

[0040]

Moreover, although a magnet element assembly sinters and produces the alloy of the diameter of several micrometers, irregularity usually tends to produce the front face of the magnet element assembly after sintering. When plating, vacuum evaporation, resin paint, etc. are performed and a protective layer is formed in such the condition, it is in the inclination it to become difficult to make thickness of a protective layer into homogeneity. In the case of the protective layer by metal plating, this invention persons have acquired the knowledge that the dependability as a protective layer is acquired, if there is thickness 20 micrometers or more in the case of the protective layer by 10 micrometers or more and the resin paint film. However, by the heights of the front face of a magnet element assembly, it is less than the thickness, and since it is in the inclination which a pinhole produces, it is thought that it becomes easy to corrode a magnet element assembly.

[0041]

It is thought that such a problem is usually avoidable by adding the process which performs surface control by dissolving the rare earth rich phase on the front face of a magnet element assembly using an acid, and removing the main phase particle near a front face. If it passes through this process, it is usually checked that arithmetic mean granularity Ra of the front face of a magnet element assembly is set to about 1-2 micrometers. However, even if it was the case where arithmetic mean granularity Ra was near 2 micrometer, this invention persons found out that the above-mentioned problem still

arises. Therefore, it is considered by such process for it to be difficult to avoid the above-mentioned problem completely.

[0042]

However, by the manufacture approach of the rare earth magnet of this invention, flattening of the irregularity of the front face of a magnet element assembly can be carried out more compared with the surface treatment approach by the above-mentioned acid. As one of the factor of the, although the following things can be considered, a factor is not limited to this. That is, in an above-mentioned collision process, it is surmised by the heights of the front face of a magnet element assembly that many solid particulates or particle beams collide rather than the part and crevice which have been projected from the front face. Therefore, in this invention, it is thought by passing through the above-mentioned collision process compared with the surface treatment approach by the acid with which an acid tends to act on both heights and a crevice that it is easy to carry out flattening of the front face.

[0043]

Moreover, in a collision process, when a solid particulate or a particle beam is made to collide so that near the front face of a magnet element assembly may be made to transform and an amorphous layer may be formed, it is desirable.

[0044]

According to this, an amorphous layer can be easily formed on a magnet element assembly.

Therefore, in a protection stratification process, if a protective layer is further formed on the front face of the amorphous layer, a thing like the rare earth magnet of above-mentioned this invention for which the magnet which was fully excellent in corrosion resistance is produced easily will become possible. Moreover, since an amorphous layer is formed by deteriorating some magnet element assemblies, the presentation ratio of the element contained in an amorphous layer can be substantially made the same with the presentation ratio of the major element contained in a magnet element assembly.

[0045]

Furthermore, according to the manufacture approach of this rare earth magnet, arithmetic mean granularity Ra of the front face of an amorphous layer can be set to above-mentioned 0.3-1.5 micrometers by adjusting a rate of a particle, particle size of a particle, etc. which are made to collide with a magnet element assembly. Therefore, the manufacture approach of this rare earth magnet can form a protective layer suitably on the front face of an amorphous layer.

[0046]

Moreover, in the case of production of the rare earth magnet equipped with the protective layer which makes resin a component, wet process, such as the solution applying method, is used as the formation approach of a protective layer, and, generally aqueous acids are used for it by such wet process. When using aqueous acids and forming a protective layer on the front face of the magnet element assembly which has this configuration, the rare earth rich phase 60 containing comparatively many rare earth elements with a very low oxidation reduction potential (normal electrode potential) contacts aqueous acids from the part which exists in the front face of a magnet element assembly, and is considered to form the main phase 50 or the boron rich phase 70, and a local battery. Thereby, the rare earth rich phase 60 is eluted sequentially from what exists in the front face of a magnet element assembly, and will cause a phenomenon like intergranular corrosion. Consequently, the magnetic properties of a magnet element assembly are presumed to be in the inclination which becomes less enough. Moreover, in order to prevent this corrosion, this invention persons have acquired the knowledge that it is necessary to form beforehand nickel plating which has thickness 10 micrometers or more on the front face of a magnet element assembly.

[0047]

However, by the manufacture approach of the rare earth magnet of this invention, after forming an amorphous layer on the front face of a magnet element assembly, such wet process will be used. Since an amorphous layer is a layer which cannot oxidize easily as mentioned above, it plays the role which protects a magnet element assembly from aqueous acids like the above-mentioned nickel plating. Consequently, even if it uses what makes resin a component as a protective layer, the corrosion of the magnet element assembly in the protection stratification process can be prevented effectively.

[0048]

In the manufacture approach of the rare earth magnet of this invention, the above-mentioned particle beam is desirable in their being a neutral particle beam, an ion beam, a molecule beam, or a radical beam. Since approaches, such as well-known blasting processing, and ion beam processing, plasma treatment, can be used as an approach of making this particle beam colliding with a matter front face, an amorphous layer can be formed still more easily on the front face of a magnet element assembly using the above-mentioned approach. Since an amorphous layer can be especially formed still more efficiently and certainly as an above-mentioned particle beam is what is generated by plasma discharge, it is more desirable.

[0049]

Moreover, the manufacture approach of the multilayer object of this invention makes a solid particulate or a particle beam collide with the front face of the magnet element assembly containing rare earth elements, and is characterized by deteriorating near the front face of the above-mentioned magnet element assembly in an amorphous layer. This multilayer object can be used as the member for forming the rare earth magnet of above-mentioned this invention.

[0050]

In the manufacture approach of the multilayer object of this invention, the above-mentioned particle beam is desirable in their being a neutral particle beam, an ion beam, a molecule beam, or a radical beam. Since an amorphous layer can be especially formed still more efficiently and certainly as an above-mentioned particle beam is what is generated by plasma discharge, it is more desirable.

[Effect of the Invention]

[0051]

According to this invention, the rare earth magnet which has the corrosion resistance which was fully excellent can be offered. Moreover, the manufacture approach of such a rare earth magnet can be offered.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0052]

Hereafter, the suitable operation gestalt of this invention is explained to a detail, referring to a drawing if needed. in addition, the thing for which the same sign is given to the same element among a drawing -- \*\* -- it carries out and the overlapping explanation is omitted. Moreover, especially physical relationship, such as four directions, shall be based on the physical relationship shown in a drawing, unless it refuses. Furthermore, the dimension ratio of a drawing is not restricted to the ratio of illustration.

[0053]

Drawing 1 is the outline perspective view showing 1 operation gestalt of the rare earth magnet concerning this invention, and drawing 2 is drawing which expressed typically the cross section which appears when an I-I line cuts the rare earth magnet of drawing 1. The rare earth magnet 1 of an operation gestalt consists of a multilayer object which consists of an amorphous layer 20 which covers the magnet element assembly 10 and the whole front face of the magnet element assembly 10, and is formed, and a protective layer 30 which covers the whole front face of the amorphous layer 20 with which the multilayer object is equipped, and is formed a passage clear from drawing 1 and 2.

[0054]

(Magnet element assembly)

The magnet element assembly 10 contains R, iron (Fe), and boron (B). R shows one or more sorts of rare earth elements, and shows one or more sorts of elements chosen from the group which specifically consists of the scandium (Sc), yttrium (Y), and lanthanoids belonging to three groups of the long period mold periodic table. Here, a lanthanoids points out a lanthanum (La), a cerium (Ce), a praseodymium (Pr), neodymium (Nd), samarium (Sm), a europium (Eu), a gadolinium (Gd), a terbium (Tb), a dysprosium (Dy), a holmium (Ho), an erbium (Er), a thulium (Tm), an ytterbium (Yb), and a lutetium (Lu).

[0055]

The presentation in the magnet element assembly 10 of the element mentioned above is desirable in it being what is explained below, when manufacturing this magnet element assembly 10 with a sintering process.



[0056]

When one or more sorts of elements are included among Nd, Pr, Ho, and Tb as R among what was mentioned above, it is desirable, and it is still more desirable although one or more sorts of elements are included among La, Sm, Ce, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, and Y.

[0057]

The content rate of R in the magnet element assembly 10 is desirable in it being eight to 40 atom % to the amount of all the atoms that constitute the magnet element assembly 10. Under by 8 atom %, since the crystal structure serves as a cubic organization of the same structure as alpha-iron, the content rate of R is in the inclination for the rare earth magnet 1 which has high coercive force (iHc) not to be obtained. moreover -- if the content rate of R exceeds 30 atom % -- R -- a rich nonmagnetic phase increases and it is in the inclination for the residual magnetic flux density (Br) of a rare earth magnet 1 to fall.

[0058]

The content rate of Fe in the magnet element assembly 10 is desirable in it being 42 to 90 atom % to the amount of all the atoms that constitute the magnet element assembly 10. It is in the inclination for Br of a rare earth magnet 1 to fall that the content rate of Fe is under 42 atom %, and when 90 atom % is exceeded, it is in the inclination for iHc of a rare earth magnet 1 to fall.

[0059]

The content rate of B in the magnet element assembly 10 is desirable in it being two to 28 atom % to the amount of all the atoms that constitute the magnet element assembly 10. since the crystal structure becomes that the content rate of B is under 2 atom % with a rhombohedron organization, if it is in the inclination which becomes inadequate [ iHc of a rare earth magnet 1 ] and 28 atom % is exceeded -- B -- since a rich nonmagnetic phase increases, it is in the inclination for Br of a rare earth magnet 1 to fall.

[0060]

Moreover, cobalt (Co) may permute a part of Fe, and the magnet element assembly 10 may be constituted. It is in the inclination for the temperature characteristic to be improvable, by making it such a configuration, without spoiling the magnetic properties of a rare earth magnet 1. In this case, the content rate of Fe and Co after a permutation is desirable in Co/(Fe+Co) being 0.5 or less on atomic criteria. When there are more amounts of permutations of Co than this, it is in the inclination for the magnetic properties of a rare earth magnet 1 to fall.

[0061]

Furthermore, one or more sorts of elements chosen from the group which consists of (Carbon C) Lynn (P), sulfur (S), and copper (Cu) may permute a part of B, and the magnet element assembly 10 may be constituted. By making it this configuration, the productivity of a rare earth magnet 1 improves and it is in the inclination which can reduce the production cost. In this case, the content of these [ C, P, and S ] and/, or Cu is desirable in it being below 4 atom % to the amount of all the atoms that constitute the magnet element assembly 10. When there are more contents of C, P, S and/, or Cu than 4 atom %, it is in the inclination for the magnetic properties of a rare earth magnet 1 to deteriorate.

[0062]

moreover, from a viewpoint of improvement in the coercive force of a rare earth magnet 1, the improvement in productivity, and low-cost-izing Aluminum (aluminum), titanium (Ti), vanadium (V), chromium (Cr), Manganese (Mn), a bismuth (Bi), niobium (Nb), a tantalum (Ta), Molybdenum (Mo), a tungsten (W), antimony (Sb), germanium (germanium), One or more sorts of elements of tin (Sn), a zirconium (Zr), nickel (nickel), silicon (Si), a gallium (Ga), copper (Cu), the hafniums (Hf), etc. may be added, and the magnet element assembly 10 may be constituted. In this case, when the addition of the above-mentioned element is made below into 10 atom % to the amount of all the atoms that constitute the magnet element assembly 10, it is desirable. When the addition of these elements exceeds 10 atom %, it is in the inclination for the magnetic properties of a rare earth magnet 1 to fall.

[0063]

In the magnet element assembly 10, oxygen (O), nitrogen (N), carbon (C), calcium (calcium), etc. may contain by within the limits below 3 atom % as an unescapable impurity to the amount of all the



atoms that constitute the magnet element assembly 10.

[0064]

As shown in drawing 3, the magnet element assembly 10 contains the main phase 50 which has the crystal structure of tetragonal system substantially, the rare earth rich phase 60 containing comparatively many rare earth elements, and the boron rich phase 70 containing comparatively many boron, and is formed. The particle size of the main phase 50 which is a magnetic phase is desirable in it being about 1-100 micrometers. The rare earth rich phase 60 and the boron rich phase 70 are nonmagnetic phases, and mainly exist in the grain boundary of the main phase 50. 0.5 volume %-50 volume % extent content of these nonmagnetic phases 60 and 70 is usually carried out into the magnet element assembly 10.

[0065]

The magnet element assembly 10 is manufactured by sintering process which is described below. First, the constituent of the request containing the element mentioned above is cast, and an ingot is obtained. Then, coarse grinding of the obtained ingot is carried out to the particle size of about 10-100 micrometers using a stamp mill etc., subsequently, it pulverizes in particle size of about 0.5-5 micrometers using a ball mill etc., and powder is obtained.

[0066]

Next, the obtained powder is preferably fabricated all over a magnetic field, and a Plastic solid is acquired. In this case, the magnetic field strength in a magnetic field is desirable in their being 10 or more kOes, and compacting pressure is desirable in it being about [ 1-5t //cm ] two.

[0067]

Then, at 1000-1200 degrees C, the acquired Plastic solid is sintered for about 0.5 to 5 hours, and is quenched. In addition, a sintered atmosphere is desirable in their being inert gas ambient atmospheres, such as Ar gas. And the magnet element assembly 10 which was preferably mentioned above in the inert gas ambient atmosphere by performing heat treatment (aging treatment) at 500-900 degrees C for 1 to 5 hours is obtained.

[0068]

Moreover, the magnet element assembly 10 may be prepared also by the well-known super-quenching method, the brittleness processing method between \*\*, casting, and the mechanical alloying method also besides having mentioned above. Furthermore, the magnet element assembly 10 may prepare a commercial thing.

[0069]

(Amorphous layer)

The amorphous layer 20 contains R, iron (Fe), and boron (B), and can mention the same thing as the component of the magnet element assembly 10. However, the amorphous layer 20 consists of amorphous structures to the magnet element assembly 10 consisting of the crystal structures. Especially the amorphous layer 20 is substantially [ as the presentation ratio explaining the above-mentioned magnet element assembly 10 ] desirable in it being the same. It can combine with the magnet element assembly 10 firmly, and such an amorphous layer 20 can prevent distortion by the interface etc. That is, the amorphous layer 20 is desirable when the crystal structure of the magnet element assembly 10 is changed into amorphous structure.

[0070]

The amorphous layer 20 is formed in the front face of the magnet element assembly 10 by making a solid particulate or a particle beam collide. Thus, when surface treatment of the magnet element assembly 10 is carried out and the amorphous layer 20 is formed, the magnet element assembly 10 is possible also for a judgment that it has the amorphous field near [ the ] the front face.

[0071]

Moreover, near the boundary of the magnet element assembly 10 and the amorphous layer 20, it is surmised that the crystal phase (crystal grain child) and the amorphous phase (amorphous particle) are intermingled. In this case, the amorphous layer 20 may also contain a crystal phase with difficult detection with a well-known electron diffraction method and a well-known X-ray diffraction method as above-mentioned. Furthermore, the content rate of the crystal phase of a crystal phase and the amorphous phases may change from the magnet element assembly 10 to the amorphous layer 20 continuously. In this case, the amorphous layer 20 in this operation gestalt may also include a crystal

with difficult detection like \*\*\*\* with a well-known electron diffraction method, a well-known X-ray diffraction method, etc.

[0072]

Hereafter, blasting processing, ion beam processing, and plasma treatment are explained as an example of the formation approach of the amorphous layer 20. First, blasting processing is explained.

[0073]

The surface treatment which an abrasive grain is made to collide and performs it on the front face is said by spraying the abrasive grain whose blasting processing is a solid particulate on a solid-state front face. The blasting processing used with this operation gestalt is the so-called drive last processing which sprays only an abrasive grain by the compressed air.

[0074]

The blasting processor 100 used for this operation gestalt consists of the body 110 of a blasting machine, a classifier 120, a dust collector 130, and a compressed-air feeder 140 like drawing 4, and it has the injection nozzle 112 in the body of a blasting machine.

[0075]

the body 110 of a blasting machine -- a classifier 120 and a body -- a conduit 150 -- minding -- connecting -- a classifier 120 -- a dust collector 130 and the object for dust collection -- it has connected through a conduit 160. The body 110 of a blasting machine is always in the negative pressure condition to the open air with the negative pressure from a dust collector 130, and the abrasive grain 180 injected from the injection nozzle 112 disperses from the body 110 of a blasting machine. moreover, a classifier 120 and the compressed-air feeder 140 -- an injection nozzle 112 -- respectively -- the object for supply -- it has connected through a conduit 170. The magnet element assembly 10 is laid on the roller 114 at the injection-tip side of an injection nozzle 112.

[0076]

Thus, if the constituted blasting processor 100 is used, by the high pressure gas supplied from the compressed-air feeder 140, the abrasive grain 180 injected from the injection nozzle 112 will collide with magnet element assembly 10 front face on a roller 114, and blasting processing will be performed. Then, an abrasive grain 180 is transported to a classifier 120 from the body 110 of a blasting machine by the flow of the air by the negative pressure generated with a dust collector 130. The classifiers 120, such as a cyclone, divide the transported abrasive grain 180 into a reusable abrasive grain, and the abrasive grain which is crushed and does not fit use and the shaved dust on the front face of a workpiece. Among these, a reusable abrasive grain is again supplied to an injection nozzle 112, and uptake of the crushed abrasive grain and the shaved dust on the front face of a workpiece is carried out to a dust collector 130. Thus, in order that only a reusable abrasive grain may collide with magnet element assembly 10 front face repeatedly, blasting processing will be continuously performed under stable processing conditions.

[0077]

As an abrasive grain 180 used for blasting processing, solid particulates, such as SiC, an alumina (aluminum  $2O_3$ ), and a ferrous material, can be used. If a ferrous material is used especially, since it will be easy to form an interlayer 20 suitably, it is desirable.

[0078]

Moreover, the mean particle diameter of an abrasive grain 180 is desirable in it being 0.1-3.0mm. When the mean particle diameter of an abrasive grain 180 is smaller than 0.1mm, it is in the inclination for the collision force (collision energy) to the magnet element assembly 10 per one particle to become small, and it to become difficult to form the amorphous layer 20 which has desired thickness. Moreover, when the mean particle diameter of an abrasive grain 180 exceeds 3.0mm, the collision force to the magnet element assembly 10 per one particle becomes large, and it is in the inclination a chip and a crack become easy to produce in a magnet element assembly.

[0079]

Although the gas used in order to convey an abrasive grain in blasting processing is generally air, inert gas, such as nitrogen, an argon, neon, and a xenon, can also be used for it by the component of the magnet element assembly 100 etc. These gases are desirable when dry from a viewpoint which avoids oxidation reaction of Nd. Moreover, the pressure which blows off from an injection nozzle

112 is desirable in it being 0.1-1MPa from a viewpoint of surface smoothing and surface external waviness evasion.

[0080]

Moreover, although especially the configuration of an abrasive grain 180 is not limited, a generally spherical thing is desirable. here, generally, it is the spherical concept in which it does not come to see but a cross-section elliptical thing is also contained as it is spherical, and rather, in extent of being spherical, it is good and is not the strict thing by which a until [ spherical ] demand is carried out rather than it does not have the sharp corner or the sharp side section but calls it the shape of a rectangle. If this spherical abrasive grain is used generally, since the function struck rather than the function to delete the front face of the magnet element assembly 10, i.e., a forging function, will be considered to act preferentially, it becomes easy to form the amorphous layer 20. And generally, since a spherical abrasive grain becomes comparatively uniform [ the collision pressure force ] even if which part of the front face collides with a processed layer as compared with a rectangle-like abrasive grain, it adjusts the blowdown pressure of an abrasive grain conveyance medium, and becomes still easier [ forming the amorphous layer 20 which has desired thickness ].

[0081]

It is good to make the abrasive grain 180 which blows off from an injection nozzle 112 collide with the whole field of the magnet element assembly 10, moving the magnet element assembly 10 at a predetermined rate using a roller 114, in order to form the amorphous layer 20 using such blasting processing. Furthermore, the magnet element assembly 10 is relaid so that another front face may counter an injection nozzle 112, and same processing is performed. Thus, the amorphous layer 20 which covers the magnet element assembly 10 whole surface will be formed by performing the same injection as all the sixth page of the magnet element assembly 10.

[0082]

Next, ion beam processing is explained.

[0083]

The ion beam processor 200 used for this operation gestalt equips a magnet element assembly with the beam processing room 210 which irradiates a beam, and the plasma production room 220 which makes the plasma used as the source of a beam generate, as shown in drawing 5 . In the beam processing room 210, the stage 212 for laying the magnet element assembly 10 so that the plasma production room 220 may be met is installed. Between the plasma production room 220 and the stage 212, the grid 250 mentioned later, new trad IZA 260, and a shutter 270 are arranged in this order from the plasma production room 220 side. Moreover, the beam processing room 210 is connected to exhaust air systems (not shown), such as TMP (turbo mol KYURA pump) and cryopump, through the bulb 214, and reduced pressure adjustment of the beam processing room 210 and plasma production room 220 interior is carried out at the predetermined degree of vacuum.

[0084]

The inert gas (Ar, N<sub>2</sub>, Xe, Ne, etc.) introduced in the plasma production room 220 is made to ionize from a bomb 230 by the arc discharge between the filament 222 for the thermionic emission in the plasma production room 220, and the plasma production interior wall side 224 of anode plate combination, and the plasma is made to generate at the plasma production room 220. At this time, the filament 222 is heated according to the filament power source 226, and the arc voltage for arc discharge is impressed from the ionization power source (arc power source) 228 of a direct current between the filament 222 and the plasma production interior wall side 224.

[0085]

Furthermore, with the magnet 240 prepared in the outside of the plasma production room 220, since a magnetic field is formed in the plasma production room 220, the plasma can be confined in the plasma production room 220. Thereby, also in a low-gas-pressure field, high electric field required for discharge starting are obtained, and plasma production can be promoted.

[0086]

The ion in the generated plasma is accelerated toward the beam processing room 210 side by the grid 250 arranged in the boundary of the plasma production room 220 and the beam processing room 210, and, thereby, an ion beam is generated. A grid 250 consists of a porous electrode, for example, a cash-drawer electrode, an accelerating electrode, and a decelerating electrode, of three sheets, and



the predetermined electrical potential difference is impressed.

[0087]

Furthermore, it is neutralized by passing new trad IZA 260, such as a filament, and the ion beam which passed the grid 250 generates a neutrality particle beam electrically. This neutral particle beam is irradiated by the magnet element assembly 10 on a stage 212, and processing of magnet element assembly 10 front face is performed. In addition, the irradiation time of a beam can be adjusted by closing motion of the shutter 270 arranged before the magnet element assembly.

[0088]

In order to form the amorphous layer 20 using such ion beam processing, the magnet element assembly 10 is relaid and same processing is performed so that a predetermined time ion beam may be irradiated at the magnet element assembly 10 and still more nearly another front face may counter a shutter 270. Such processing will be repeated and the amorphous layer 20 which covers the magnet element assembly 10 whole surface will be formed by performing the same exposure as all the sixth page of the magnet element assembly 10.

[0089]

Next, plasma treatment is explained.

[0090]

As shown in drawing 6, the plasma treatment equipment 300 used for this operation gestalt is equipped with the plasma treatment room 310 which makes the amorphous layer 20 form on the magnet element assembly 10, and the up plate electrode 312 and the lower plate electrode 314 counter this plasma treatment room 310 up and down, and it is installed in it. The lower plate electrode 314 has the conductive part, and RF generator 320 is connected to this conductive part. RF generator 320 and the up plate electrode 312 are connected to the touch-down potential in the same potential. RF generator 320 generates the high-frequency power which has the frequency of the arbitration suitably chosen from the frequency of the predetermined range. Moreover, the magnet element assembly is laid on the lower plate electrode 314.

[0091]

Moreover, the plasma treatment room 310 is connected to the bomb 340 through the inert gas installation hole 330. Furthermore, the plasma treatment room 310 is connected to exhaust air systems (not shown), such as TMP and cryopump, through the exhaust hole 350, and reduced pressure adjustment of the plasma treatment room 310 interior is carried out at the predetermined degree of vacuum.

[0092]

Thus, with the constituted plasma treatment equipment 300, in making the amorphous layer 20 form on the magnet element assembly 10, it introduces inert gas (Ar, N<sub>2</sub>, Xe, Ne, etc.) into the plasma treatment room 310 from a bomb 340 first. Next, after the degree of vacuum of the plasma treatment room 310 is adjusted to predetermined extent, high-frequency power is impressed to the lower plate electrode 314. Thereby, electric field occur in the plasma treatment room 310, and the plasma by continuation glow discharge is formed between the up plate electrode 312 and the lower plate electrode 314. And the ion which is the active species produced by dissociation of inert gas is drawn in the lower plate electrode 314 side by the potential impressed between the up plate electrode 312 and the lower plate electrode 314, and the amorphous layer 20 is formed in magnet element assembly 10 front face on the lower plate electrode 314.

[0093]

In order to form the amorphous layer 20 using such plasma treatment, the magnet element assembly 10 is relaid and same processing is performed so that plasma treatment may be performed to the magnet element assembly 10 as mentioned above and still more nearly another front face may counter the up plate electrode 312. Such processing will be repeated and the amorphous layer 20 which covers the magnet element assembly 10 whole surface will be formed by performing the same processing as all the sixth page of the magnet element assembly 10.

[0094]

When the amorphous layer 20 is formed in the front face of the magnet element assembly 10 using an approach which was explained above, it is desirable to adjust arithmetic mean granularity Ra of the front face of the amorphous layer 20 so that it may be referred to as 0.3-1.5 micrometers.



Although what is necessary is just to satisfy such numerical range of arithmetic mean granularity Ra about the direction of the arbitration in the front face of the amorphous layer 20, it is desirable to fulfill the above-mentioned conditions about the granularity curve of the 2-way a 2-way and a front face cross at right angles, for example. Since the front face of the amorphous layer 20 in which a protective layer 30 is formed becomes what was further excellent in surface smoothness by this, if a protective layer 30 is formed on the front face of the amorphous layer 20, a protective layer 30 will paste up firmly and will stop being able to exfoliate easily.

[0095]

Here, since local thickness will become very thin in the field of the protective layer 30 on the heights of amorphous layer 20 front face when the thickness of a protective layer 30 is comparatively thin if arithmetic mean granularity Ra becomes larger than 1.5 micrometers, it is in the inclination a pinhole etc. becomes easy to generate to the field. Moreover, since local thickness becomes very thick in the field of the protective layer 30 on the crevice of amorphous layer 20 front face when the thickness of a protective layer 30 is comparatively thick, it is in the inclination for the magnetic properties of the rare earth magnet 1 in the field to fall. On the other hand, when arithmetic mean granularity Ra becomes smaller than 0.3 micrometers, it is in the inclination for a protective layer 30 to become easy to exfoliate from the amorphous layer 20.

[0096]

As an approach of adjusting above-mentioned arithmetic mean granularity Ra concerning an amorphous layer to above-mentioned numeric-value within the limits, the method of adjusting the output of an RF generator etc. is mentioned, for example in the approach and the plasma treatment which adjust the time amount which makes a particle collide with the front face of the magnet element assembly 10 using a shutter etc. in the approach and the ion beam processing which chooses the class of abrasive grain, the mean diameter of an abrasive grain, and the configuration of an abrasive grain as the optimal thing in blasting processing.

[0097]

Moreover, also in processing [ which ], above-mentioned arithmetic mean granularity Ra can be made into the thing of above-mentioned numeric-value within the limits by adjusting the collision rate to a solid particulate or magnet element assembly 10 front face of a particle beam.

[0098]

In the rare earth magnet 1 of this operation gestalt, it is desirable in the thickness of a corrosion resistance viewpoint and the viewpoint of reservation of sufficient magnetic properties to the amorphous layer 20 being 0.5-1.2 micrometers, and more more desirable still in it being 0.3-2.0 micrometers from viewpoints, such as a production cost.

[0099]

(Protective layer)

A protective layer 30 is formed on the front face of the amorphous layer 20, and if it is the ingredient which can be used as a protective layer of a common rare earth magnet as the component, it will not be limited especially.

[0100]

For example, as a protective layer 20 which makes a metal a component, the plating of the metal or alloy which has the oxidation resistance of nickel, copper, zinc, etc., or these composite coatings exist. Nonelectrolytic plating, electrolysis plating, etc. are mentioned as the approach of plating processing.

[0101]

Moreover, as a protective layer 20 which makes a metallic oxide or a metal nitride a component, oxides and nitrides, such as aluminum, a tantalum, titanium, a zirconium, a hafnium, and niobium, are mentioned. As an approach of forming such an oxide layer or a nitride layer, well-known membrane formation techniques, such as liquid phase grown methods, such as vapor growth, such as vacuum evaporation technique, a spatter, the ion plating method, a CVD method, or a spraying process, the applying method, or the solution depositing method, or a sol gel process, can be used.

[0102]

Moreover, an epoxy system coating etc. is mentioned as a protective layer 20 which makes resin a component. As an approach of forming such a resin layer, dissolve the above-mentioned component

in solvents, such as ketones, and coating liquid is produced. A blade coating method, a wire bar coating method, a spray coating method, A dip coating method, a bead coating method, the air-knife-coating method, After applying to an amorphous layer front face using the curtain coating method, a DIP spin coat method, etc., the approach of heating, or leaving this magnet element assembly 10 in atmospheric air, volatilizing the solvent in coating liquid, and forming a resin layer can be used.

[0103]

In the rare earth magnet 1 of this operation gestalt, it is desirable in the thickness of the viewpoint of improvement in corrosion resistance and the viewpoint of reservation of sufficient magnetic properties to the protective layer 30 being 5-100 micrometers, and more more desirable still in it being 1-30 micrometers from viewpoints, such as a production cost.

[0104]

The applications of a rare earth magnet are the disk drive for the starter for a line printer and automobiles and a motor, a special motor, a servo motor, and magnetic recording media, a linear actuator, a voice coil motor, the motor for equipments, an industrial use motor, a loudspeaker, a magnet for a nuclear-magnetic-resonance diagnosis, etc. When using it in an environment in which oil, such as a motor for automobiles, carries out a droplet especially, it is difficult to obtain the rare earth magnet the protective layer fully excelled [ rare earth magnet ] in corrosion resistance only by having oxidation resistance. Also in this viewpoint, since the rare earth magnet 1 obtained according to this operation gestalt has the resistance over various corrosion factor matter, such as a sulfide, moisture, and salt water, it is equipped with the corrosion resistance which was fully excellent.

[0105]

As mentioned above, although the suitable operation gestalt of this invention was explained, this invention is not limited to the above-mentioned operation gestalt.

[0106]

For example, in another operation gestalt of the manufacture approach of the rare earth magnet of this invention, in blasting processing, the rate which makes an abrasive grain 180 collide with the magnet element assembly 10, the include angle which makes an abrasive grain 180 collide with the magnet element assembly 10 to the field of the magnet element assembly 10 are adjusted, and the oxide film on the magnet element assembly 10 etc. is removed first. Then, these rates, include angles, etc. are readjusted, above-mentioned blasting processing is performed, and there is the approach of forming an amorphous layer. Furthermore, in another operation gestalt of the manufacture approach of other rare earth magnets, it is not necessary to form an amorphous layer. Also in such a rare earth magnet, since the oxide film of magnet element assembly 10 front face etc. is removed, it excels in the adhesion of the magnet element assembly 10 and a protective layer 30.

[0107]

Moreover, the configuration of the rare earth magnet of another operation gestalt of this invention is not limited to a rectangular parallelepiped which was illustrated, but should just have the configuration according to an application. Concretely, when used for the drive part or the motor for automobiles of a hard disk drive unit, you may be the pilaster which has the cross section of a circular intercept. Moreover, when used for an industrial use processing machine, you may be the shape of a ring, and a disc-like configuration.

[0108]

Moreover, as a component of the magnet element assembly 10 of another operation gestalt, the thing containing one or more sorts of rare earth elements and Co(es) or the thing containing one or more sorts of rare earth elements, Fe(s), and nitrogen (N) is mentioned. What specifically contains Sm, such as a thing containing Sm and Co(es), such as Sm-Co<sub>5</sub> system or Sm<sub>2</sub>-Co<sub>17</sub> system (a figure expresses an atomic ratio.), or a Sm-Fe-N system, and Fe and N is mentioned. When the above-mentioned component is used, the presentation ratio of the element contained in an amorphous layer is substantially [ as the presentation ratio of the major element contained in a magnet element assembly ] desirable in it being the same. Specifically, in the case of a Sm-Fe-N system magnet, the presentation ratio of those elements in a magnet element assembly and the presentation ratio of those elements in an amorphous layer are substantially desirable in it being the same about Sm, Fe, and N which are the major element of the magnet element assembly.

[0109]

the constant temperature whose rare earth magnet of this invention is the corrosion resistance evaluation approach besides an above-mentioned salt spray test -- the corrosion is not accepted by a constant humidity trial and pressure cooker trial, either. here -- "-- constant temperature -- after constant humidity trial" means the corrosion-resistant evaluation trial specified to JIS-C -0097-2001 and exposes a sample into the ambient atmosphere of 85 degrees C and 85% relative humidity for 504 hours, it is a trial which performs the check of a corroded condition. Moreover, "a pressure cooker trial" is a trial which performs the check of a corroded condition, after exposing a sample for 24 hours into the ambient atmosphere in which 120 degrees C and saturated steam exist.

[Example]

[0110]

Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to these examples.

[0111]

(Example 1)

First, 600 degrees C and 2-hour heat treatment were performed in Ar gas ambient atmosphere to the sintered compact with the presentation of 14Nd-1Dy-7B-78Fe (a figure expresses an atomic ratio.) produced with powder-metallurgy processing. Subsequently, cutting processing of the sintered compact after heat treatment was carried out at the magnitude of 56x40x8 (mm), it beveled by barrel finishing processing further, and the magnet element assembly was obtained.

[0112]

Next, after washing the obtained magnet element assembly using alkaline cleaning liquid, the front face of a magnet element assembly was activated using the nitric-acid water solution 3%, and it further fully rinsed.

[0113]

Then, ion beam processing was performed to the front face of a magnet element assembly for 10 minutes using the same ion beam processor as what is shown in drawing 5 . After decompressing the beam processing interior of a room and the plasma production interior of a room to 2x10 to 6 Pa at this time, Ar gas was introduced into the plasma production room by part for flow rate 20scc/, 50V, 20A, and an ionization power source were set to 20V and 0.5A for the filament power source, and the plasma was generated. Moreover, the electrical potential difference of about 1.5kV was applied to the grid, and the ion beam was generated.

[0114]

Furthermore, a tetra-ethoxy silane and water were evaporated in nitrogen-gas-atmosphere mind, the ordinary pressure heat CVD method was performed, and it formed 100nm SiO two-layer (protective layer). Thus, the rare earth magnet of an example 1 was obtained.

[0115]

(Example 2)

Production of a magnet element assembly and washing of the front face were performed like the example 1 until it fully rinsed the magnet element assembly.

[0116]

Then, plasma treatment was performed to the front face of a magnet element assembly using the plasma treatment equipment of drawing 6 . After decompressing the plasma treatment interior of a room to about 20Pa at this time,

Ar+N2 (a part for part [ for Ar=15scc/] and N2=20scc/) gas was introduced into the plasma treatment room. Moreover, high frequency of an RF generator was set to 13.56MHz, and set the output by the RF generator to 400W. Thereby, the self-bias of 200V occurred.

[0117]

Furthermore, plating processing was carried out with nickel and the 15-micrometer nickel-plating layer (protective layer) was formed. Thus, the rare earth magnet of an example 2 was obtained.

[0118]

(Example 3)

Production of a magnet element assembly and washing of the front face were performed like the example 1 until it fully rinsed the magnet element assembly.

[0119]



Then, blasting processing was performed for 10 minutes on the front face of a magnet element assembly using the blasting processor of drawing 4 by using the steel iron grain child of magnitude #60 as an abrasive grain. Here, the pressure which blows off an abrasive grain from an injection nozzle was set to 0.3MPa.

[0120]

Furthermore, the plasma vacuum evaporation of the aluminum was carried out, and the 10-micrometer aluminum layer (protective layer) was formed. Thus, the rare earth magnet of an example 3 was obtained.

[0121]

(Example 1 of a comparison)

Production of a magnet element assembly and washing of the front face were performed like the example 1 until it fully rinsed the magnet element assembly.

[0122]

Then, plating processing was carried out with nickel and the 15-micrometer nickel-plating layer (protective layer) was formed. Thus, the rare earth magnet of the example 1 of a comparison was obtained.

[0123]

<A check of a crystallized state>

First, the rare earth magnet of examples 1-3 and the example 1 of a comparison was cut in the direction of a laminating of each class. And TEM observation was performed about the cross section exposed by this cutting. Consequently, three layers (they may be the 1st layer, the 2nd layer, and the 3rd layer from a front-face side) were checked about the rare earth magnet of examples 1-3 from the front-face side of a rare earth magnet before near a core. Moreover, existence of a particle was checked in the 3rd layer of them.

[0124]

On the other hand, two layers were checked in the rare earth magnet of the example 1 of a comparison.

[0125]

Next, the crystallized state of above-mentioned each class of the rare earth magnet of examples 1-3 and the example 1 of a comparison was checked using the electron diffraction method.

Consequently, also in any of the rare earth magnet of examples 1-3, the diffraction pattern which suggests existence of a crystal to the 1st layer and the 3rd layer was checked. Moreover, the diffraction pattern which suggests existence of a crystal was not checked in the 2nd layer.

[0126]

The type section enlarged drawing about the rare earth magnet of the examples 1-3 assumed from an above-mentioned result is shown in drawing 7. That is, it is thought that the laminating of the protective layer 30 (the 1st layer) containing amorphous structure, the amorphous layer 20 (the 2nd layer), and the layer (the 3rd layer) of the magnet element assembly 10 containing a crystal has been carried out from the front-face side by the rare earth magnet of an example 1. Moreover, it is thought that the laminating of the protective layer 30 (the 1st layer) containing a crystal, the amorphous layer 20 (the 2nd layer), and the layer (the 3rd layer) of the magnet element assembly 10 containing a crystal has been carried out from the front-face side by the rare earth magnet of examples 2-3.

[0127]

When the cross-section structure of the rare earth magnet of examples 1-3 was examined in the detail, the granularity of the interface of the amorphous layer 20 and a protective layer 10 was 0.68-0.85 micrometers as Ra to the granularity of the interface of the magnet element assembly 10 and the amorphous layer 20 having been 1.27-1.45 micrometers as Ra. From this result, it was checked that the surface roughness of a rare earth magnet is improved by formation of the amorphous layer 20.

[0128]

On the other hand, when the crystallized state was similarly checked about the rare earth magnet of the example 1 of a comparison, the diffraction pattern all of two layers suggest existence of a crystal, saying was checked.

[0129]

<Corrosion-resistant evaluation>



About the rare earth magnet of the acquired examples 1-3 and the example 1 of a comparison, the salt spray test of 24 hours by JIS-C -0023-1989 was performed, and corrosion resistance was evaluated.

[0130]

Consequently, in the salt spray test, although rusting was not accepted about the rare earth magnet of examples 1-3, as for the rare earth magnet of the example 1 of a comparison, rusting was accepted.

[0131]

Furthermore, after performing the above-mentioned corrosion-resistant evaluation trial, the condition of a protective layer was checked. Surface observation of the protective layer by the electron microscope (SEM) was performed. Exfoliation of a protective layer was not accepted about the rare earth magnet of examples 1-3. On the other hand, partial exfoliation of a protective layer was accepted about the rare earth magnet of the example 1 of a comparison.

[Brief Description of the Drawings]

[0132]

[Drawing 1] It is the perspective view showing the rare earth magnet concerning a suitable operation gestalt.

[Drawing 2] It is the sectional view which met the I-I line of the rare earth magnet shown in drawing 1.

[Drawing 3] It is the \*\* type enlarged drawing showing the phase configuration of a R-Fe-B system magnet.

[Drawing 4] It is the transverse-plane mimetic diagram of the blasting processor used for the manufacture approach of the rare earth magnet concerning a suitable operation gestalt.

[Drawing 5] It is the transverse-plane mimetic diagram of the ion beam processor used for the manufacture approach of the rare earth magnet concerning a suitable operation gestalt.

[Drawing 6] It is the transverse-plane mimetic diagram of the plasma treatment equipment used for the manufacture approach of the rare earth magnet concerning a suitable operation gestalt.

[Drawing 7] It is the \*\* type enlarged drawing showing the phase configuration of the R-Fe-B system magnet of an example.

[Description of Notations]

[0133]

1 [ -- A protective layer, 180 / -- Abrasive grain (solid particulate). ] -- A rare earth magnet, 10 -- A magnet element assembly, 20 -- An amorphous layer, 30

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[0132]

[Drawing 1] It is the perspective view showing the rare earth magnet concerning a suitable operation gestalt.

[Drawing 2] It is the sectional view which met the I-I line of the rare earth magnet shown in drawing 1.

[Drawing 3] It is the \*\* type enlarged drawing showing the phase configuration of a R-Fe-B system magnet.

[Drawing 4] It is the transverse-plane mimetic diagram of the blasting processor used for the manufacture approach of the rare earth magnet concerning a suitable operation gestalt.

[Drawing 5] It is the transverse-plane mimetic diagram of the ion beam processor used for the manufacture approach of the rare earth magnet concerning a suitable operation gestalt.

[Drawing 6] It is the transverse-plane mimetic diagram of the plasma treatment equipment used for the manufacture approach of the rare earth magnet concerning a suitable operation gestalt.

[Drawing 7] It is the \*\* type enlarged drawing showing the phase configuration of the R-Fe-B system magnet of an example.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

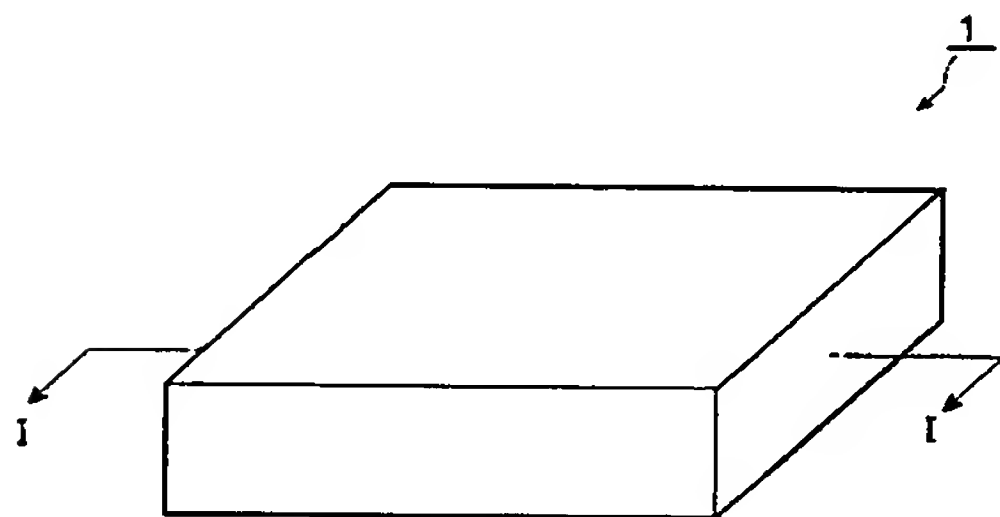
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

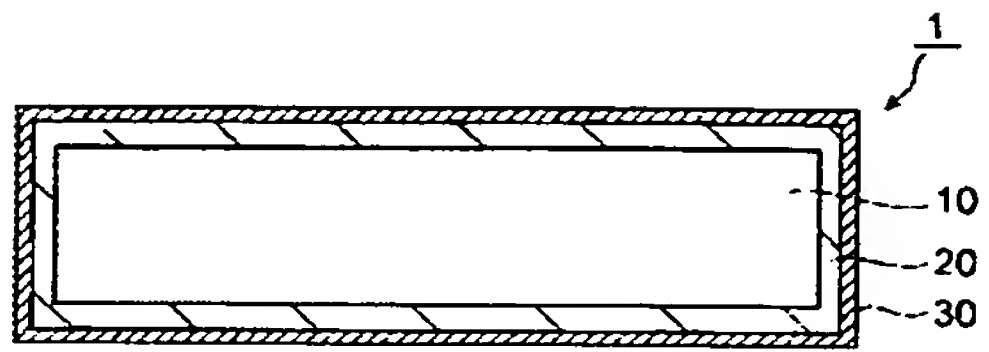
**DRAWINGS**

---

[Drawing 1]

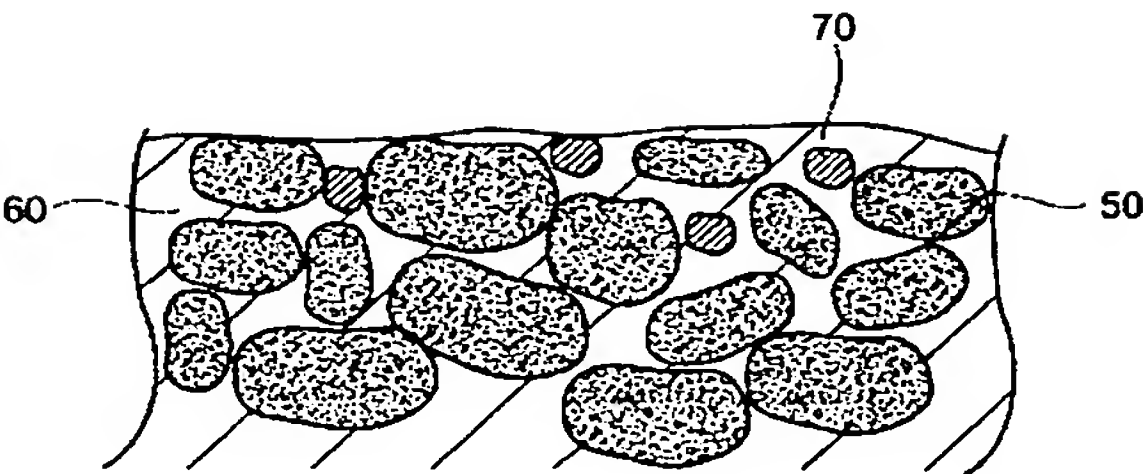


[Drawing 2]

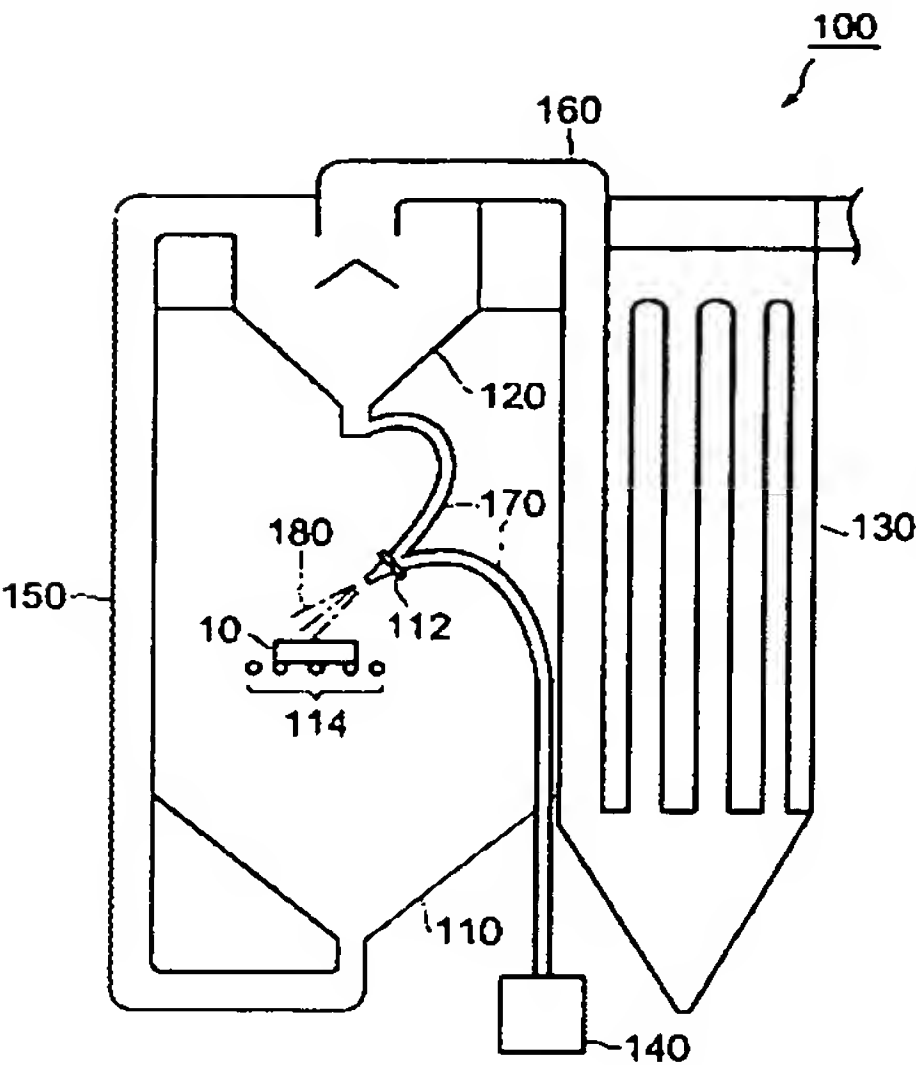


[Drawing 3]

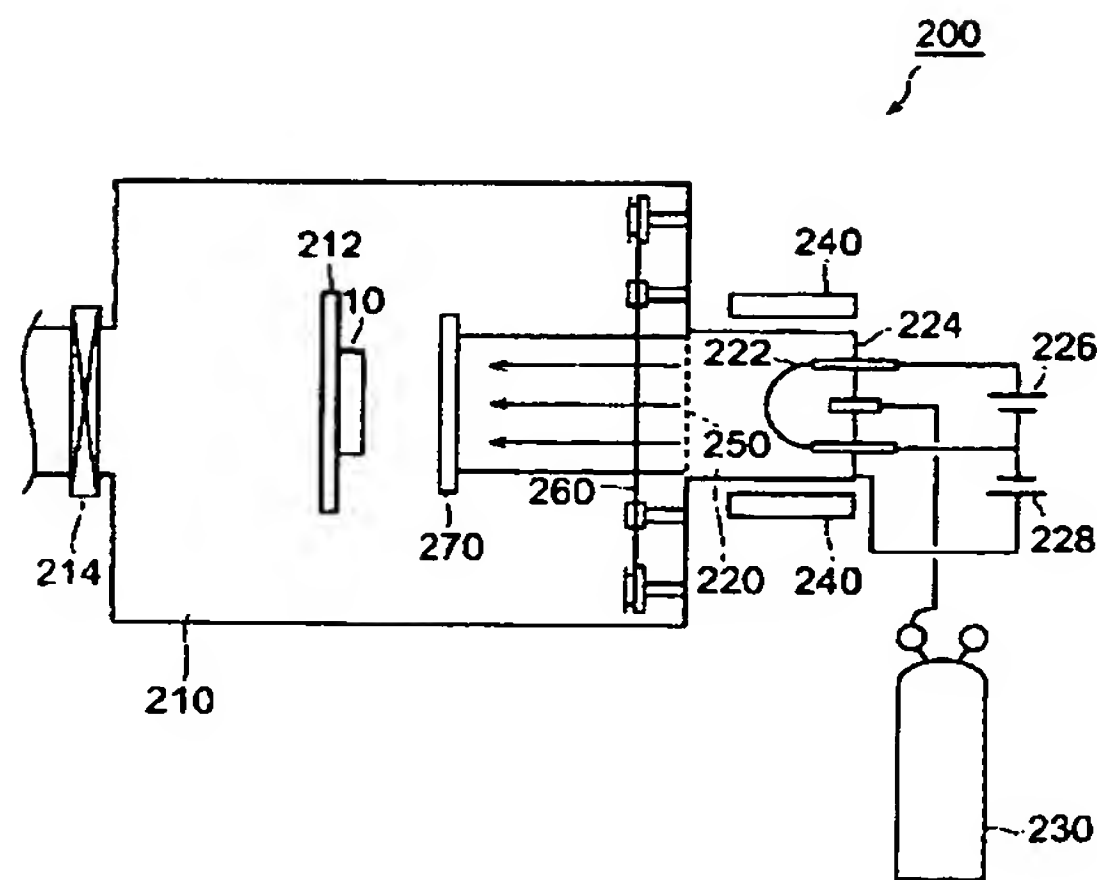




[Drawing 4]

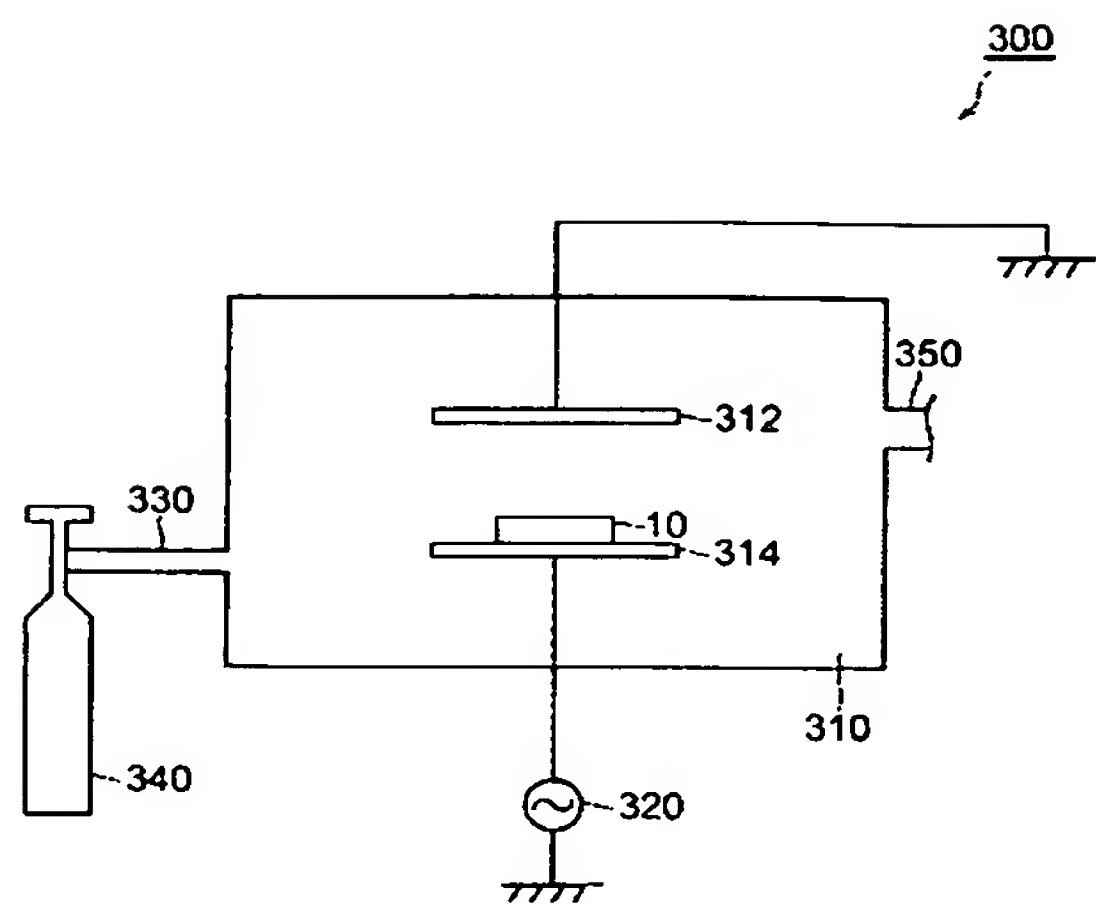


[Drawing 5]

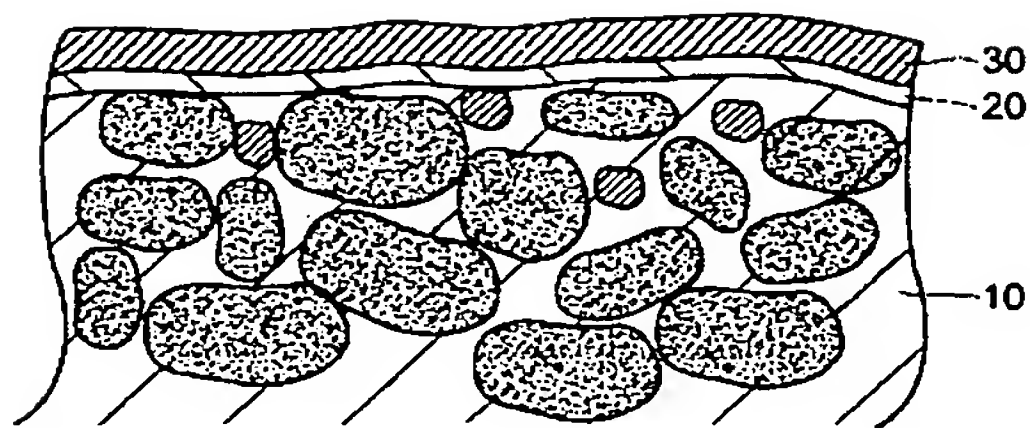


[Drawing 6]





[Drawing 7]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-285793

(P2005-285793A)

(43) 公開日 平成17年10月13日(2005.10.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I		テーマコード (参考)
H O 1 F 41/02	H O 1 F 41/02	G	5 E 0 6 2
// C 2 2 C 38/00	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D	
	C 2 2 C 38/00	3 0 4	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2004-92706 (P2004-92706)	(71) 出願人	000003067
(22) 出願日	平成16年3月26日 (2004.3.26)		T D K株式会社
			東京都中央区日本橋1丁目13番1号
		(74) 代理人	100088155
			弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100092657
			弁理士 寺崎 史朗
		(74) 代理人	100108213
			弁理士 阿部 豊隆
		(74) 代理人	100127247
			弁理士 赤堀 龍吾
		(72) 発明者	坂本 健
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T
			D K株式会社内

最終頁に続く

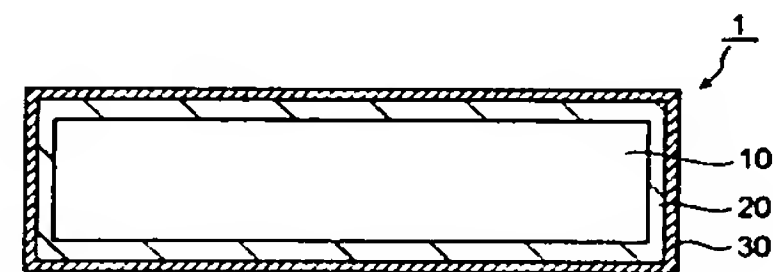
(54) 【発明の名称】 希土類磁石、その製造方法、及び多層体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 十分に優れた耐食性を有する希土類磁石を提供する。

【解決手段】 上述の課題を解決する本発明の希土類磁石1は、希土類元素を含有する磁石素体10と、その磁石素体10の表面上に形成された実質的な非晶質層20と、その非晶質層20の表面上に形成された保護層30とを備え、非晶質層20は磁石素体10に含有される磁石材料の主成分元素と同一の材料を含有するものである。

【選択図】 図2





## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

希土類元素を含有する磁石素体と、  
その磁石素体の表面上に形成された実質的な非晶質層と、  
その非晶質層の表面上に形成された保護層と、を備え、  
前記非晶質層は、前記磁石素体に含有される磁石材料の主成分元素と同一の元素を含有することを特徴とする希土類磁石。

## 【請求項 2】

前記非晶質層に含有される前記元素の組成比が、前記磁石素体に含有される前記主成分元素の組成比と実質的に同一であることを特徴とする請求項 1 に記載の希土類磁石。

10

## 【請求項 3】

前記非晶質層の前記保護層側の表面の算術平均粗さ  $R_a$  が、 $0.3 \sim 1.5 \mu m$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の希土類磁石。

## 【請求項 4】

希土類元素を含有する磁石素体と、  
前記磁石素体の表面に固体粒子又は粒子ビームを衝突させて、前記磁石素体の前記表面付近を変質させて得られる実質的な非晶質層と、  
その非晶質層の表面上に形成された保護層と、  
を備えることを特徴とする希土類磁石。

## 【請求項 5】

前記非晶質層が、前記磁石素体の表面に固体粒子又は粒子ビームを衝突させて、前記磁石素体の前記表面付近を変質させて得られるものであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の希土類磁石。

20

## 【請求項 6】

希土類元素を含有する磁石素体の表面に固体粒子又は粒子ビームを衝突させる衝突工程と、  
前記磁石素体の前記衝突工程後の表面上に保護層を形成する保護層形成工程と、  
を備えることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

## 【請求項 7】

前記衝突工程において、前記磁石素体の表面付近を変形させて非晶質層を形成するように、固体粒子又は粒子ビームを衝突させることを特徴とする請求項 6 に記載の希土類磁石の製造方法。

30

## 【請求項 8】

前記粒子ビームが、中性粒子ビーム、イオンビーム、分子ビーム又はラジカルビーム、であることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の希土類磁石の製造方法。

## 【請求項 9】

前記粒子ビームが、プラズマ放電によって発生するものであることを特徴とする請求項 8 に記載の希土類磁石の製造方法。

## 【請求項 10】

希土類元素を含有する磁石素体の表面に固体粒子又は粒子ビームを衝突させて、前記磁石素体の前記表面付近を実質的な非晶質層に変質させることを特徴とする多層体の製造方法。

40

## 【請求項 11】

前記粒子ビームが、中性粒子ビーム、イオンビーム、分子ビーム又はラジカルビーム、であることを特徴とする請求項 10 に記載の多層体の製造方法。

## 【請求項 12】

前記粒子ビームが、プラズマ放電によって発生するものであることを特徴とする請求項 11 に記載の多層体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

50

## 【0001】

本発明は、希土類磁石、特に表面上に保護層を設けた希土類磁石、その製造方法、及びその希土類磁石に備えられる多層体の製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、25 MGOe以上の高エネルギー積を示す永久磁石として、いわゆるR-Fe-B系磁石（RはNdなどの希土類元素を示す。）が開発されており、例えば特許文献1では焼結により形成されるR-Fe-B系磁石が、また特許文献2では、高速急冷により形成されるものが開示されている。しかしながら、R-Fe-B系磁石は、主成分として比較的容易に酸化される希土類元素及び鉄を含有するため、その耐食性が極めて低く、そのことに起因して、製造時及び使用時に磁石としての性能が劣化すること、及び／又は、製造された磁石の信頼性が比較的低いこと等の課題があった。このようなR-Fe-B系磁石の耐食性を改善することを目的として、これまでに、例えば、特許文献3～9に記載されているように、種々の保護膜をその磁石表面に形成する提案がなされている。

10

## 【0003】

より具体的には、例えば特許文献3において、希土類・ボロン・鉄を主成分とする永久磁石の耐酸化性の改善を意図して、R（但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種）8原子%～30原子%、B2原子%～28原子%、Fe42原子%～90原子%を主成分とし主相が正方晶相からなる永久磁石体表面に、耐酸化めっき層を被覆してなる永久磁石が提案されている。この特許文献3には、Ni、Cu、Zn等の耐酸化性を有する金属又は合金のめっき、あるいはこれらの複合めっきが開示されている。

20

【特許文献1】特開昭59-46008号公報

【特許文献2】特開昭60-9852号公報

【特許文献3】特開昭60-54406号公報

【特許文献4】特開昭60-63901号公報

【特許文献5】特開昭60-63902号公報

【特許文献6】特開昭61-130453号公報

【特許文献7】特開昭61-166115号公報

【特許文献8】特開昭61-166116号公報

【特許文献9】特開昭61-270308号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、本発明者らは、上記特許文献1～9に記載のものを始めとする従来の希土類元素を含有する希土類磁石について詳細に検討を行ったところ、かかる従来の希土類磁石は、十分な耐食性を有していないことを見出した。すなわち、例えば、特許文献3に記載されている上述の耐酸化めっき層を備える希土類磁石に対して、JIS-C-0023-1989に規定されている塩水噴霧試験を行うと、その希土類磁石の磁石素体に腐食が認められることを本発明者らは見出した。

40

## 【0005】

ここで、「塩水噴霧試験」とは、例えば35℃程度の温度条件下、5±1質量%NaCl水溶液（pH=6.5～7.2）を、微細な湿った濃い霧状態で24時間試料に接触させ、試料の腐食状態を確認することによって行われる。塩水噴霧試験によって磁石素体に腐食が認められる要因としては、保護層（耐酸化めっき層）におけるピンホールの生成などが考えられる。希土類磁石の保護層にピンホールが生成すると、そのピンホールから雰囲気中の腐食要因物質（酸素、硫化物、水分、塩など）が侵入し、磁石素体を腐食させる因子となる。特に希土類磁石は極めて容易に腐食するので、塩水噴霧試験によって磁石素体に腐食が認められるような従来の希土類磁石は、実際の使用環境においても、必ずしも耐食性に十分優れているものとはいえない。

## 【0006】

50

そこで、本発明は上記事情にかんがみてなされたものであり、十分に優れた耐食性を有する希土類磁石を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、希土類元素を含有する磁石素体の表面に特定の処理を施すことにより、その表面付近に、磁石素体とは異なる構造を有する新たな層が形成されていることを見出した。そして、その新たな層は、酸素、硫化物、水分、塩化物などの腐食要因物質に対しても、化学的に安定な層であり、かつ機械的安定性にも優れていることを突き止め、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明の希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、その磁石素体の表面上に形成された実質的な非晶質層と、その非晶質層の表面上に形成された保護層とを備え、上記非晶質層は、磁石素体に含有される磁石材料の主成分元素と同一の元素を含有することを特徴とする。ここで、「非晶質層」とは、その構成元素が非結晶状態である層、すなわち規則正しい空間的配置を有する結晶を構成せずに集合した無定形の固体層をいう。

【0009】

また、「実質的な非晶質層」とは、公知の電子線回折法やX線回折法によって検出困難な結晶を含んでもよい非晶質層をいう。なお、一般に電子線回折法とは、物質に電子を照射し、物質を構成する各原子によって散乱された電子波が、原子の相互の位置関係によって定まった位相差により干渉した回折像から物質の構造を解析するものである。また、X線回折法とは、結晶のある範囲からのX線回折像を撮影し、局所的な反射強度の変化を観察して物質の構造を解析するものである。

【0010】

「磁石材料の主成分元素」とは、磁石として機能するのに必要とされる元素のことをいう。例えば、本発明の希土類磁石がR-Fe-B系磁石である場合には、「磁石材料の主成分元素」はR、Fe及びBであり、Sm-Co系磁石である場合には、「磁石材料の主成分元素」はSm及びCoであり、Sm-Fe-N系磁石である場合には、「磁石材料の主成分元素」はSm、Fe及びNである。

【0011】

かかる本発明の希土類磁石に対して上述の塩水噴霧試験を行っても、従来の希土類磁石で発生したような磁石素体の腐食は認められない。その要因は明らかにされていないが、本発明者らは現在のところ以下のように考えている。ただし要因はこれらに限定されない。

【0012】

例えば、上述したR-Fe-B系の希土類磁石の磁石素体は、図3に模式的に示すように、主として、主相50と、希土類元素を比較的多く含む希土類リッチ相60と、ホウ素を比較的多く含むホウ素リッチ相70とを含んで構成される。この希土類リッチ相60はその大部分が主相50の粒子間に存在していると考えられている。

【0013】

希土類磁石が極めて容易に腐食するのは、この希土類リッチ相60が腐食要因物質に対して化学的に活性であるためと考えられている。つまり、希土類リッチ相60は、その表面に不動態膜を形成し難い上に、他の金属からなる相と比較すると、容易に酸化されやすい。そのため、希土類リッチ相60は、周囲雰囲気中に直接晒されて、腐食要因物質と接触し、この物質との酸化還元反応により酸化物、硫化物、金属塩などを生成する（すなわち腐食する）と推測されている。そして、希土類リッチ相60が腐食すると、磁石素体が脆化し、主相50やホウ素リッチ相70が磁石素体の表面から剥離しやすくなるので、磁石特性の低下に繋がると考えられている。

【0014】

また、R-Fe-B系の希土類磁石の磁石素体は通常、結晶構造を有しているため、空

10

20

30

40

50



格子点等による点欠陥、転位等による線欠陥、粒界等による面欠陥といった結晶欠陥を有している。特に、主相50、希土類リッチ相60及びホウ素リッチ相70の境界は、多結晶体における結晶粒同士の境界と同様の構造状態を形成しているので、その境界は、ほとんど粒界として存在していると考えられる。この粒界は、腐食要因物質が容易に侵入できるため、局部腐食を起こすことが一般に知られている。

#### 【0015】

従来の希土類磁石は、かかる磁石素体の表面上に、金属、樹脂、 $\text{SiO}_2$ などの金属酸化物（本明細書においては、ケイ素も金属に含まれるものとする。）又は金属窒化物を構成材料とする保護層を備えていた。

#### 【0016】

これらのうち、金属を構成材料とする保護層を備えた希土類磁石は、金属自体が塩水により容易に腐食されるため、保護層の腐食部分に貫通した空隙が生じてしまう。その結果、かかる希土類磁石に対して塩水噴霧試験を行うと、腐食により生じた空隙から塩水が侵入する。そして、保護層を貫通した塩水は、希土類リッチ相及び／又は磁石素体表面にある粒界等の結晶欠陥に浸透して磁石素体を腐食させると考えられる。

#### 【0017】

また、金属酸化物又は金属窒化物を構成材料とする保護層を備えた希土類磁石は、その保護層において、金属原子及び酸素原子間あるいは金属原子及び窒素原子間の結合に基づくそれぞれの原子（イオン）の存在位置がある程度固定されていると考えられる。このことに起因して、保護層内に金属原子並びに酸素原子若しくは窒素原子が存在できないような空サイト（部位）が存在し、その空サイトに微細なピンホール若しくは欠陥等が生じてしまうと推定される。その結果、かかる希土類磁石に対して塩水噴霧試験を行うと、上記ピンホール等から塩水が侵入する。そして、保護層を貫通した塩水は、希土類リッチ相及び／又は磁石素体表面にある粒界等の結晶欠陥に浸透して磁石素体を腐食させると考えられる。

#### 【0018】

さらに、樹脂を構成材料とする保護層を備えた希土類磁石は、保護層の形成方法として溶液塗布法等のウェットプロセスを用いるため、溶液を乾燥若しくは加熱した際に、保護層内に内部応力が発生し、それに起因してクラック等の間隙が保護層内に生じてしまう。その結果、かかる希土類磁石に対して塩水噴霧試験を行うと、クラック等から塩水が侵入する。そして、保護層を貫通した塩水は、希土類リッチ相、磁石素体表面にある粒界等の結晶欠陥、及び／又は保護層内のクラックに伴う磁石素体表面のひずみ部分に浸透して磁石素体を腐食させると考えられる。

#### 【0019】

一方、本発明の希土類磁石は、磁石素体と保護層との間に、実質的な非晶質層（以下、単に「非晶質層」という。）が形成されている。これにより、保護層を貫通した塩水は、磁石素体への侵入を非晶質層によって阻止されるため、磁石素体の腐食が防止されると推測される。

#### 【0020】

すなわち、このような非晶質層には結晶状態に特有な原子配列がほとんど存在せず、等方的かつ均質に構成元素が混ざり合っているため、上述の粒界等の結晶欠陥が実質的に存在せず、また、層内に塩分等が移動し得る空格子点が生じ難い。さらには、非晶質層を設けることにより、その層内に存在し得る転位ループ等に基づく変形機構も発生し難いので、外部応力や残留応力等の影響も受け難い。これらに起因して、本発明の希土類磁石において、非晶質層は高い耐食性を示すと考えられる。また、非晶質層には腐食しやすい希土類リッチ相60がほとんど存在しないため、そのような観点からも、非晶質層は高い耐食性を示すものと考えられる。その結果、非晶質層が塩水の磁石素体への侵入を阻止することができるため、磁石素体の腐食が十分に防止されるものと考えられる。

#### 【0021】

さらに、本発明の希土類磁石において、非晶質層に局部的に結晶相が存在していたとし

10

20

30

40

50

ても、その結晶相が存在する領域上の保護層領域に、上述のピンホール又はクラック等が存在していないと、その結晶相が塩水と接触することはない。

#### 【0022】

すなわち、本発明の希土類磁石は、保護層におけるある領域にピンホールやクラックが存在し、しかも、その領域の下側にある非晶質層領域に結晶相が存在しないと、塩水の侵入に伴う腐食が進行しないと考えられる。そして、そのような領域の存在確率は、保護層及び非晶質層におけるそれらの領域の存在確率を乗じたものとなるので、極めて低いものとなる。したがって、本発明の希土類磁石は十分に優れた耐食性を有すると、本発明者らは考えている。

#### 【0023】

さらに、希土類磁石の用途のなかで、希土類磁石が比較的苛酷な雰囲気中に晒されるものとしては、自動車用モーター、特殊モーター、サーボモーター、リニアアクチュエーター、ボイスコイルモーター、装置用モーター及び工業用モーターなどであることを考慮すると、上述した試験によっても腐食が認められない本発明の希土類磁石は、十分に優れた耐食性を有するものである。

#### 【0024】

本発明の希土類磁石において、上記非晶質層に含有される元素の組成比が、磁石素体に含有される主成分元素の組成比と実質的に同一であると好ましい。具体的に説明すると、例えば、本発明の希土類磁石に備えられる磁石素体がR-F e-B系磁石の素体である場合は、その磁石素体の主成分元素であるR、F e及びBについて、磁石素体中のそれらの元素の組成比と、非晶質層中のそれらの元素の組成比とが、実質的に同一であると好ましい。

#### 【0025】

このような希土類磁石は、磁石素体と非晶質層とを同じ原料から作製することができ、しかも、それらの組成比を調整する必要がないので、概して製造工程を簡略化することが可能となる。また、磁石素体の形成及び非晶質層の形成を連続的に行うことができるので、磁石素体の表面に不純物層を形成し難くなり、非晶質層の剥離、耐食性の低下等、不純物層に起因する不具合を一層防止することができる。

#### 【0026】

また、本発明の希土類磁石において、上記非晶質層の保護層側の表面の算術平均粗さR<sub>a</sub>が、0.3～1.5 μmであることが好ましい。

#### 【0027】

ここで、算術平均粗さR<sub>a</sub>とは、JIS-B-0601-1994で定義される算術平均粗さR<sub>a</sub>である。より詳しくは、上記非晶質層の表面の任意の粗さ曲線からその平均線の方に基準長さLだけを抜き取り、この抜き取り部分の平均線の方にX軸を、縦倍率の方にy軸を取り、粗さ曲線をy=f(X)で表したときに、下記式(1)によって求められる値をいう。

#### 【0028】

##### 【数1】

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx \quad \dots (1)$$

#### 【0029】

本発明によれば、希土類磁石において保護層の形成される表面が所定の算術平均粗さR<sub>a</sub>の粗面とされるので、保護層と非晶質層とが強固に接着される。したがって、非晶質層と保護層との密着性が良好となるため、保護層が非晶質層から剥離し難くなる。

#### 【0030】

ここで、算術平均粗さR<sub>a</sub>が1.5 μmよりも大きくなると、保護層の膜厚が比較的薄い場合は、非晶質層表面の凸部上にある保護層領域において、局所的な膜厚が極めて薄く

10

20

30

40

50

なるため、その領域にピンホール等が発生しやすくなる傾向にある。また、保護層の膜厚が比較的厚い場合は、非晶質層表面の凹部上にある保護層領域において、局部的な膜厚が極めて厚くなるため、その領域における希土類磁石の磁気特性が低下する傾向にある。一方、算術平均粗さ  $R_a$  が  $0.3 \mu m$  よりも小さくなると、保護層が非晶質層から剥離しやすくなる傾向にある。

【0031】

また、本発明の希土類磁石において、非晶質層が、磁石素体の表面に固体粒子又は粒子ビームを衝突させて、磁石素体の表面付近を変質させて得られるものであることが好ましい。

【0032】

ここで、「固体粒子」とは、砥粒等の粒状の固体物をいい、「粒子ビーム」とは、共通の進行方向をもった細い流れとなって進み、内部でほとんど衝突しない微視的粒子の集団をいう。

【0033】

かかる希土類磁石は、十分に優れた耐食性を有することができる。その要因は明らかにされていないが、本発明者らは現在のところ以下のように考えている。ただし要因はこれらに限定されない。

【0034】

すなわち、固体粒子の噴射又は粒子ビームの照射によってこれらを磁石素体の表面に衝突させると、衝突された表面領域が急速に加熱溶解する。この加熱領域は磁石素体内部への熱拡散によって急速に冷却し再凝固する。このようにして、融点近傍まで短時間に昇温された磁石素体の表面領域が急激に冷却されるために、非晶質層が形成されるものと考えられる。

【0035】

また、固体粒子に関しては、粒子自身の表面への衝撃力が作用するとも考えられる。すなわち、磁石素体の表面が固体粒子によって叩かれるため、いわゆる鍛造作用が起こり、磁石素体の表面近傍が圧縮変形されることによって非晶質層が形成されるものと考えられる。

【0036】

本発明の希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、上記磁石素体の表面に固体粒子又は粒子ビームを衝突させて、磁石素体の表面付近を変質させて得られる非晶質層と、その非晶質層の表面上に形成された保護層とを備えることを特徴とする。かかる希土類磁石は、上述と同様の非晶質層を有するので、十分に優れた耐食性を有することができる。

【0037】

また、本発明の希土類磁石の製造方法は、希土類元素を含有する磁石素体の表面に固体粒子又は粒子ビームを衝突させる衝突工程と、上記磁石素体の衝突工程後の表面上に保護層を形成する保護層形成工程とを備えることを特徴とする。

【0038】

磁石素体が空気中に晒されると、通常、磁石素体の表面には数  $nm$  程度の薄い酸化膜（水を含む場合は不動態膜）が形成される。かかる磁石素体上に保護層を形成した希土類磁石では、保護層と磁石素体との密着性が低下するため、保護層が磁石素体から剥離しやすくなると考えられる。

【0039】

しかしながら、本発明の希土類磁石の製造方法によると、磁石素体の表面に粒子を衝突させて非晶質層を形成する際、表面部分が粒子によってエッチングされるため、磁石素体の表面上の腐食部分を取り除くことができる。

【0040】

また、通常、磁石素体は数  $\mu m$  径の合金を焼結して作製するが、焼結後の磁石素体の表面は凹凸が生じやすい。このような状態で、めっき、蒸着、樹脂塗装などを行い、保護層

10

20

30

40

50



を形成すると、保護層の膜厚を均一にするのが困難になる傾向にある。本発明者らは、金屈めっきによる保護層の場合は $10\mu\text{m}$ 以上、樹脂塗膜による保護層の場合は $20\mu\text{m}$ 以上の膜厚があれば、保護層としての信頼性が得られるという知見を得ている。しかしながら、磁石素体の表面の凸部ではその膜厚を下回り、ピンホールが生じる傾向にあるため、磁石素体が腐食しやすくなると考えられる。

#### 【0041】

このような問題は、通常、酸を用いて磁石素体の表面上の希土類リッチ相を溶解させ、表面付近の主相粒子を除去することで表面調整を行う工程を加えることによって回避できると考えられている。この工程を経ると、通常、磁石素体の表面の算術平均粗さ $R_a$ が $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度になることが確認されている。しかしながら、算術平均粗さ $R_a$ が $2\mu\text{m}$ 付近の場合であっても依然として上記問題が生じるということを本発明者らは見出した。したがって、このような工程によっても、上記問題を完全に回避することは難しいと考えられる。

10

#### 【0042】

しかしながら、本発明の希土類磁石の製造方法では、上記の酸による表面処理方法に比べて、磁石素体の表面の凹凸をより平坦化することができる。その要因の一つとしては、以下のことが考えられるが、要因はこれに限定されない。すなわち、上述の衝突工程において、磁石素体の表面の凸部では、その表面から突出している分、凹部よりも多くの固体粒子又は粒子ビームが衝突すると推測される。そのため、本発明においては、上記衝突工程を経ることにより、凸部及び凹部の両方に酸が作用しやすい酸による表面処理方法に比べて、表面を平坦化しやすいものと考えられる。

20

#### 【0043】

また、衝突工程において、磁石素体の表面付近を変形させて非晶質層を形成するように、固体粒子又は粒子ビームを衝突させると好ましい。

#### 【0044】

これによると、磁石素体上に非晶質層を容易に形成できる。そのため、保護層形成工程において、その非晶質層の表面上に保護層が更に形成されると、上述の本発明の希土類磁石のような、十分に耐食性に優れた磁石を容易に作製することが可能となる。また、磁石素体の一部を変質させることによって非晶質層を形成するため、非晶質層に含有される元素の組成比を、磁石素体に含有される主成分元素の組成比と実質的に同一にすることができる。

30

#### 【0045】

さらに、この希土類磁石の製造方法によると、磁石素体に衝突させる粒子の速度や粒子の粒径等を調節することによって、非晶質層の表面の算術平均粗さ $R_a$ を上述の $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$ とすることができる。したがって、この希土類磁石の製造方法は、非晶質層の表面上に保護層を好適に形成することができる。

#### 【0046】

また、樹脂を構成材料とする保護層を備えた希土類磁石の作製の際には、保護層の形成方法として溶液塗布法等のウェットプロセスを用いており、このようなウェットプロセスでは一般的に酸性水溶液が使用される。かかる構成を有する磁石素体の表面上に、酸性水溶液を用いて保護層を形成する場合、酸化還元電位（標準電極電位）が極めて低い希土類元素を比較的多く含有する希土類リッチ相60は、磁石素体の表面に存在する部分から酸性水溶液に接触して、主相50又はホウ素リッチ相70と局部電池を形成すると考えられる。これにより、希土類リッチ相60は、磁石素体の表面に存在するものから順に溶出していき、粒界腐食のような現象を引き起こしてしまう。その結果、磁石素体の磁気特性が、十分ではなくなる傾向にあると推定される。また、この腐食を防止するには、 $10\mu\text{m}$ 以上の膜厚を有するNiめっきを、あらかじめ磁石素体の表面上に形成しておく必要がある、という知見を本発明者らは得ている。

40

#### 【0047】

しかしながら、本発明の希土類磁石の製造方法では、磁石素体の表面上に非晶質層を形

50

成した後に、このようなウェットプロセスを用いることになる。非晶質層は、上述のように酸化され難い層であるため、上記のNiめっきと同様に、酸性水溶液から磁石素体を保護する役割を果たす。その結果、保護層として樹脂を構成材料とするものを用いても、その保護層形成工程における磁石素体の腐食を有効に防止することができる。

#### 【0048】

本発明の希土類磁石の製造方法において、上記粒子ビームが、中性粒子ビーム、イオンビーム、分子ビーム又はラジカルビームであると好ましい。かかる粒子ビームを物質表面に衝突させる方法としては、公知のプラスト処理やイオンビーム処理、プラズマ処理等の方法が使用できるため、上記方法を用いて磁石素体の表面上に一層容易に非晶質層を形成することができる。特に上述の粒子ビームが、プラズマ放電によって発生するものであると、更に効率的かつ確実に非晶質層を形成できるのでより好ましい。

10

#### 【0049】

また、本発明の多層体の製造方法は、希土類元素を含有する磁石素体の表面に固体粒子又は粒子ビームを衝突させて、上記磁石素体の表面付近を非晶質層に変質させることを特徴とする。この多層体は、上述の本発明の希土類磁石を形成するための部材とすることができる。

#### 【0050】

本発明の多層体の製造方法において、上記粒子ビームが、中性粒子ビーム、イオンビーム、分子ビーム又はラジカルビームであると好ましい。特に上述の粒子ビームが、プラズマ放電によって発生するものであると、更に効率的かつ確実に非晶質層を形成できるのでより好ましい。

20

#### 【発明の効果】

#### 【0051】

本発明によれば、十分に優れた耐食性を有する希土類磁石を提供することができる。また、そのような希土類磁石の製造方法を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0052】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

30

#### 【0053】

図1は、本発明に係る希土類磁石の一実施形態を示す概略斜視図であり、図2は図1の希土類磁石をI-I線により切断した際に現れる断面を模式的に表した図である。図1、2から明らかなとおり、実施形態の希土類磁石1は、磁石素体10及びその磁石素体10の表面の全体を被覆して形成される非晶質層20からなる多層体と、その多層体に備えられる非晶質層20の表面の全体を被覆して形成される保護層30とから構成されるものである。

#### 【0054】

#### (磁石素体)

磁石素体10は、R、鉄(Fe)及びホウ素(B)を含有するものである。Rは1種以上の希土類元素を示すものであり、具体的には、長周期型周期表の3族に属するスカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)及びランタノイドからなる群より選ばれる1種以上の元素を示す。ここで、ランタノイドは、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)及びルテチウム(Lu)を指す。

40

#### 【0055】

上述した元素の磁石素体10中の組成は、該磁石素体10を焼結法により製造する場合

50

、以下に説明するようなものであると好ましい。

【0056】

Rとしては、上述したもののうち、Nd、Pr、Ho、Tbのうち1種以上の元素を含むと好ましく、さらに、La、Sm、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Yのうち1種以上の元素を含んでも好ましい。

【0057】

磁石素体10中のRの含有割合は、磁石素体10を構成する全原子の量に対して、8～40原子%であると好ましい。Rの含有割合が8原子%未満では、結晶構造が $\alpha$ -鉄と同一構造の立方晶組織となるため、高い保磁力(iHc)を有する希土類磁石1が得られない傾向にある。また、Rの含有割合が30原子%を超えると、Rリッチな非磁性相が多くなり、希土類磁石1の残留磁束密度(Br)が低下する傾向にある。

10

【0058】

磁石素体10中のFeの含有割合は、磁石素体10を構成する全原子の量に対して、42～90原子%であると好ましい。Feの含有割合が42原子%未満であると希土類磁石1のBrが低下する傾向にあり、90原子%を超えると希土類磁石1のiHcが低下する傾向にある。

【0059】

磁石素体10中のBの含有割合は、磁石素体10を構成する全原子の量に対して、2～28原子%であると好ましい。Bの含有割合が2原子%未満であると結晶構造が菱面体組織となるため、希土類磁石1のiHcが不十分となる傾向にあり、28原子%を超えるとBリッチな非磁性相が多くなるため、希土類磁石1のBrが低下する傾向にある。

20

【0060】

また、Feの一部をコバルト(Co)で置換して磁石素体10を構成してもよい。このような構成にすることにより、希土類磁石1の磁気特性を損なうことなく温度特性を改善できる傾向にある。この場合、置換後のFeとCoの含有割合は、原子基準でCo/(Fe+Co)が0.5以下であると好ましい。これよりもCoの置換量が多いと希土類磁石1の磁気特性が低下してしまう傾向にある。

【0061】

さらに、Bの一部を炭素(C)、リン(P)、硫黄(S)及び銅(Cu)からなる群より選ばれる1種以上の元素で置換して磁石素体10を構成してもよい。かかる構成にすることにより、希土類磁石1の生産性が向上し、その生産コストを削減できる傾向にある。この場合、これらC、P、S及び/若しくはCuの含有量は、磁石素体10を構成する全原子の量に対して4原子%以下であると好ましい。C、P、S及び/若しくはCuの含有量が4原子%よりも多いと、希土類磁石1の磁気特性が劣化する傾向にある。

30

【0062】

また、希土類磁石1の保磁力の向上、生産性の向上及び低コスト化の観点から、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、ビスマス(Bi)、ニオブ(Nb)、タンタル-Ta)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、アンチモン(Sb)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、ジルコニウム(Zr)、ニッケル(Ni)、ケイ素(Si)、ガリウム(Ga)、銅(Cu)及び/又はハフニウム(Hf)等のうちの1種以上の元素を添加して、磁石素体10を構成してもよい。この場合、上記元素の添加量は磁石素体10を構成する全原子の量に対して10原子%以下とすると好ましい。これらの元素の添加量が10原子%を超えると希土類磁石1の磁気特性が低下する傾向にある。

40

【0063】

磁石素体10中には、不可避免の不純物として、酸素(O)、窒素(N)、炭素(C)及び/又はカルシウム(Ca)等が、磁石素体10を構成する全原子の量に対して3原子%以下の範囲内で含有されていてもよい。

【0064】

磁石素体10は、図3に示すように、実質的に正方晶系の結晶構造を有する主相50と

50



、希土類元素を比較的多く含む希土類リッチ相 60 と、ホウ素を比較的多く含むホウ素リッチ相 70 とを含有して形成されている。磁性相である主相 50 の粒径は  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  程度であると好ましい。希土類リッチ相 60 及びホウ素リッチ相 70 は非磁性相であり、主に主相 50 の粒界に存在している。これら非磁性相 60、70 は、磁石素体 10 中に通常、0.5 体積%  $\sim$  50 体積% 程度含有されている。

#### 【0065】

磁石素体 10 は、例えば以下に述べるような焼結法により製造される。まず、上述した元素を含有する所望の組成物を鑄造し、インゴットを得る。続いて、得られたインゴットを、スタンプミル等を用いて粒径  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  程度に粗粉碎し、次いで、ボールミル等を用いて  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$  程度の粒径に微粉碎して粉末を得る。

10

#### 【0066】

次に、得られた粉末を、好ましくは磁場中にて成形して成形体を得る。この場合、磁場中の磁場強度は  $10 \text{ kOe}$  以上であると好ましく、成形圧力は  $1 \sim 5 \text{ トン}/\text{cm}^2$  程度であると好ましい。

#### 【0067】

続いて得られた成形体を、 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$  で  $0.5 \sim 5$  時間程度焼結し、急冷する。なお、焼結雰囲気は、Ar ガス等の不活性ガス雰囲気であると好ましい。そして、好ましくは不活性ガス雰囲気中で、 $500 \sim 900^\circ\text{C}$  にて  $1 \sim 5$  時間熱処理（時効処理）を行うことにより上述したような磁石素体 10 が得られる。

#### 【0068】

20

また、磁石素体 10 は、上述した以外にも、例えば公知の超急冷法、温間脆性加工法、鑄造法、メカニカルアロイング法によっても用意され得る。さらに、磁石素体 10 は、市販のものを用意してもよい。

#### 【0069】

##### （非晶質層）

非晶質層 20 は、R、鉄 (Fe) 及びホウ素 (B) を含有するものであり、磁石素体 10 の構成材料と同様のものを挙げることができる。ただし、磁石素体 10 は結晶構造で構成されるのに対し、非晶質層 20 は非晶質構造で構成されている。特に、非晶質層 20 は上述の磁石素体 10 について説明した組成比と実質的に同様であると好ましい。そのような非晶質層 20 は磁石素体 10 と強固に結合し、境界面での歪み等を防止することができる。すなわち、非晶質層 20 は、磁石素体 10 の結晶構造を非晶質構造に変換したものであると好ましい。

30

#### 【0070】

非晶質層 20 は、磁石素体 10 の表面に固体粒子又は粒子ビームを衝突させることによって形成される。このように磁石素体 10 を表面加工して非晶質層 20 が形成された場合は、磁石素体 10 が、その表面付近に非晶質領域を有しているとの見解も可能である。

#### 【0071】

また、磁石素体 10 と非晶質層 20 との境界付近では、結晶相（結晶粒子）と非晶質相（非晶質粒子）とが混在しているとも推測される。この場合、非晶質層 20 は上述の通り、公知の電子線回折法や X 線回折法によって検出困難な結晶相を含んでもよい。さらに、結晶相及び非晶質相のうちの結晶相の含有割合が、磁石素体 10 から非晶質層 20 へ、連続的に変化してもよい。この場合、本実施形態における非晶質層 20 は、上述と同様に、公知の電子線回折法や X 線回折法などによって検出困難な結晶を含んでもよい。

40

#### 【0072】

以下、非晶質層 20 の形成方法の具体例として、ブラスト処理、イオンビーム処理及びプラズマ処理について説明する。まず、ブラスト処理について説明する。

#### 【0073】

ブラスト処理とは、固体粒子である砥粒を固体表面に吹き付けることによって、その表面に砥粒を衝突させて行う表面加工をいう。本実施形態で用いられるブラスト処理は、砥粒のみを圧縮空気により吹き付けるいわゆるドライブラスト加工である。

50



## 【0074】

本実施形態に使用されるブラスト処理装置100は、図4のようにブラスト装置本体110、分級装置120、集塵機130、及び圧縮空気供給装置140からなり、ブラスト装置本体には、噴射ノズル112が備えられている。

## 【0075】

ブラスト装置本体110は分級装置120と本体導管150を介して連結し、分級装置120は集塵機130と集塵用導管160を介して連結している。ブラスト装置本体110は、集塵機130からの負圧により、常に外気に対して負圧状態になっており、噴射ノズル112から噴射された砥粒180が、ブラスト装置本体110から飛散しないようになっている。また、分級装置120及び圧縮空気供給装置140は噴射ノズル112とそれぞれ供給用導管170を介して連結している。噴射ノズル112の噴射口側には、ローラー114上に磁石素体10が載置されている。

10

## 【0076】

このように構成されたブラスト処理装置100を用いると、圧縮空気供給装置140から供給された高圧ガスによって噴射ノズル112から噴射された砥粒180が、ローラー114上の磁石素体10表面に衝突し、ブラスト処理が行われる。その後、砥粒180は集塵機130により発生する負圧による空気の流れにより、ブラスト装置本体110から分級装置120に移送される。サイクロン等の分級装置120は、移送された砥粒180を、再使用可能な砥粒と、破碎されて使用に適しない砥粒及び削られた被加工物表面の粉塵とに分離する。このうち再使用可能な砥粒は噴射ノズル112に再度供給され、破碎された砥粒及び削られた被加工物表面の粉塵は集塵機130に捕集される。このようにして、再使用可能な砥粒のみが繰り返し磁石素体10表面に衝突するため、ブラスト処理が安定な処理条件の下、連続して行われることとなる。

20

## 【0077】

ブラスト処理に用いる砥粒180としては、SiC、アルミナ( $Al_2O_3$ )、鉄鋼材料等の固体粒子を用いることができる。特に、鉄鋼材料を用いると、中間層20を好適に形成しやすいので好ましい。

## 【0078】

また、砥粒180の平均粒径は0.1~3.0mmであると好ましい。砥粒180の平均粒径が0.1mmよりも小さいと、一粒子当たりの磁石素体10への衝突力(衝突エネルギー)が小さくなり、所望の膜厚を有する非晶質層20を形成することが難しくなる傾向にある。また、砥粒180の平均粒径が3.0mmを超えると、一粒子当たりの磁石素体10への衝突力が大きくなり、磁石素体に欠けや割れが生じやすくなる傾向にある。

30

## 【0079】

ブラスト処理において砥粒を搬送するために用いる気体は、一般的には空気であるが、磁石素体100の構成材料などによっては窒素、アルゴン、ネオン、キセノン等の不活性気体を用いることもできる。これらの気体は、Ndの酸化反応を回避する観点から、乾燥していると好ましい。また、噴射ノズル112から吹き出す圧力は、表面平滑化と表面のうねり回避との観点から、0.1~1MPaであると好ましい。

## 【0080】

また、砥粒180の形状は特に限定されないが、概して球状であることが好ましい。ここで、概して球状とは、球状のみならず断面楕円形状のものも含まれる概念であって、尖った角部や辺部を有しておらず、方形状というよりはむしろ球状であるという程度でよく、厳密な球状まで要求されるものではない。かかる概して球状の砥粒を用いれば、磁石素体10の表面を削る機能よりも叩く機能、すなわち鍛造機能が優先的に作用すると考えられるため、非晶質層20を形成しやすくなる。そして、概して球状の砥粒は、方形状の砥粒と比較して、その表面のどの部分が被加工層に衝突しても、比較的衝突圧力は一様となるので、砥粒搬送媒体の吹き出し圧力を調整して、所望の膜厚を有する非晶質層20を形成するのが一層容易となる。

40

## 【0081】

50

このようなブラスト処理を用いて非晶質層 20 を形成するには、ローラー 114 を用いて磁石素体 10 を所定速度で移動させつつ、噴射ノズル 112 から吹き出す砥粒 180 を、磁石素体 10 の面全体に衝突させるとよい。さらに、別の表面が噴射ノズル 112 に対向するように磁石素体 10 を載置し直し、同様の処理を行う。このようにして、磁石素体 10 の六面全てに同様の噴射を行うことにより、磁石素体 10 全面を被覆する非晶質層 20 が形成されることとなる。

#### 【0082】

次に、イオンビーム処理について説明する。

#### 【0083】

本実施形態に使用されるイオンビーム処理装置 200 は、図 5 に示すように、磁石素体 10 にビームを照射するビーム処理室 210 と、ビーム源となるプラズマを生成させるプラズマ生成室 220 とを備えるものである。ビーム処理室 210 内には、プラズマ生成室 220 に対面するように磁石素体 10 を載置するためのステージ 212 が設置されている。プラズマ生成室 220 とステージ 212 との間には、プラズマ生成室 220 側から、後述するグリッド 250、ニュートライザー 260、シャッター 270 がこの順で配設されている。また、ビーム処理室 210 は、バルブ 214 を介して TMP（ターボモルキュラーポンプ）、クライオポンプ等の排気系（図示せず。）に接続されており、ビーム処理室 210 内部及びプラズマ生成室 220 内部が所定の真空度に減圧調整されている。

#### 【0084】

プラズマ生成室 220 では、ポンベ 230 からプラズマ生成室 220 内に導入された不活性ガス（Ar、N<sub>2</sub>、Xe、Ne 等）を、プラズマ生成室 220 内の熱電子放出用のフィラメント 222 と、陽極兼用のプラズマ生成室壁面 224 との間のアーク放電によって電離させてプラズマを生成させる。このとき、フィラメント 222 は、フィラメント電源 226 によって加熱されており、フィラメント 222 とプラズマ生成室壁面 224 との間には、直流のイオン化電源（アーク電源） 228 からアーク放電用のアーク電圧が印加されている。

#### 【0085】

さらに、プラズマ生成室 220 の外側に設けられたマグネット 240 により、プラズマ生成室 220 内に磁場が形成されるので、プラズマをプラズマ生成室 220 に閉じ込めることができる。これにより、低ガス圧領域でも放電開始に必要な高電場が得られ、プラズマ生成を促進させることができる。

#### 【0086】

生成されたプラズマ中のイオンは、プラズマ生成室 220 とビーム処理室 210 との境界に配設されたグリッド 250 によってビーム処理室 210 側に向かって加速され、これによりイオンビームが生成される。グリッド 250 は、例えば、引出し電極、加速電極及び減速電極の 3 枚の多孔電極からなり、所定の電圧が印加されている。

#### 【0087】

さらに、グリッド 250 を通過したイオンビームは、フィラメント等のニュートライザー 260 を通過することで中和され、電氣的に中性な粒子ビームを生成する。この中性粒子ビームがステージ 212 上の磁石素体 10 に照射され、磁石素体 10 表面の処理が行われる。なお、ビームの照射時間は、磁石素体の手前に配設されたシャッター 270 の開閉によって調節することができる。

#### 【0088】

このようなイオンビーム処理を用いて非晶質層 20 を形成するには、磁石素体 10 に所定時間イオンビームを照射し、さらに、別の表面がシャッター 270 に対向するように、磁石素体 10 を載置し直し、同様の処理を行う。このような処理を繰り返し、磁石素体 10 の六面全てに同様の照射を行うことにより、磁石素体 10 全面を被覆する非晶質層 20 が形成されることとなる。

#### 【0089】

次に、プラズマ処理について説明する。

10

20

30

40

50

## 【0090】

本実施形態に使用されるプラズマ処理装置300は、図6に示すように、磁石素体10上に非晶質層20を形成させるプラズマ処理室310を備えるものであり、このプラズマ処理室310には、上部平板電極312及び下部平板電極314が上下に対向して設置されている。下部平板電極314は、導電性の部分を有しており、この導電性の部分には、高周波電源320が接続されている。高周波電源320及び上部平板電極312は、同一電位にある接地電位に接続されている。高周波電源320は、所定範囲の周波数から適宜選択される任意の周波数を有する高周波電力を発生するものである。また、下部平板電極314上には磁石素体が載置されている。

## 【0091】

また、プラズマ処理室310は不活性ガス導入孔330を介して、ポンベ340に接続されている。さらに、プラズマ処理室310は、排気孔350を介してTMP、クライオポンプ等の排気系（図示せず。）に接続されており、プラズマ処理室310内部は所定の真空度に減圧調整されている。

## 【0092】

このように構成されたプラズマ処理装置300によって、磁石素体10上に非晶質層20を形成させる場合には、まず、ポンベ340からプラズマ処理室310に不活性ガス（Ar、N<sub>2</sub>、Xe、Ne等）を導入する。次に、プラズマ処理室310の真空度が所定の程度まで調整された後、下部平板電極314に高周波電力が印加される。これにより、プラズマ処理室310内に電界が発生し、上部平板電極312と下部平板電極314との間に連続グロー放電によるプラズマが形成される。そして、不活性ガスの解離によって生じた活性種であるイオンが、上部平板電極312と下部平板電極314との間に印加された電位により下部平板電極314側に引き込まれ、下部平板電極314上の磁石素体10表面に非晶質層20が形成される。

## 【0093】

このようなプラズマ処理を用いて非晶質層20を形成するには、上述のように磁石素体10にプラズマ処理を施し、さらに、別の表面が上部平板電極312に対向するように、磁石素体10を載置し直し、同様の処理を行う。このような処理を繰り返し、磁石素体10の六面全てに同様の処理を行うことにより、磁石素体10全面を被覆する非晶質層20が形成されることとなる。

## 【0094】

以上説明したような方法を用いて磁石素体10の表面に非晶質層20を形成したとき、その非晶質層20の表面の算術平均粗さRaを、0.3～1.5μmとするように調整することが好ましい。このような算術平均粗さRaの数値範囲は、非晶質層20の表面における任意の方向について満足すればよいが、例えば表面の直交する2方向の粗さ曲線について上記の条件を満たすことが好ましい。これにより、保護層30が形成される非晶質層20の表面が、一層平坦性に優れたものとなるので、非晶質層20の表面上に保護層30を形成すると、保護層30が強固に接着されて剥離し難くなる。

## 【0095】

ここで、算術平均粗さRaが1.5μmよりも大きくなると、保護層30の膜厚が比較的薄い場合は、非晶質層20表面の凸部上にある保護層30の領域において、局部的な膜厚が極めて薄くなるため、その領域にピンホール等が発生しやすくなる傾向にある。また、保護層30の膜厚が比較的厚い場合は、非晶質層20表面の凹部上にある保護層30の領域において、局部的な膜厚が極めて厚くなるため、その領域における希土類磁石1の磁気特性が低下する傾向にある。一方、算術平均粗さRaが0.3μmよりも小さくなると、保護層30が非晶質層20から剥離しやすくなる傾向にある。

## 【0096】

非晶質層に係る上記算術平均粗さRaを上記数値範囲内に調整する方法としては、例えば、プラスト処理においては、砥粒の種類、砥粒の平均粒径、砥粒の形状を最適なものを選択する方法、イオンビーム処理においては、シャッター等を用いて磁石素体10の表面

10

20

30

40

50



に粒子を衝突させる時間を調節する方法、プラズマ処理においては、高周波電源の出力を調節する方法等が挙げられる。

【0097】

また、いずれの処理においても、固体粒子又は粒子ビームの磁石素体10表面への衝突速度を調整することにより、上述の算術平均粗さRaを上記数値範囲内のものとすることができる。

【0098】

本実施形態の希土類磁石1においては、耐食性の観点及び十分な磁気特性の確保の観点から、その非晶質層20の膜厚が0.5～1.2μmであると好ましく、更に生産コスト等の観点から、0.3～2.0μmであるとより好ましい。

10

【0099】

(保護層)

保護層30は、非晶質層20の表面上に形成されたものであり、その構成材料としては、一般の希土類磁石の保護層として用いることができる材料であれば、特に限定されない。

【0100】

例えば、金属を構成材料とする保護層20としては、ニッケル、銅、亜鉛等の耐酸化性を有する金属又は合金のめっき、あるいはこれらの複合めっきがある。めっき処理の方法としては、無電解めっき、電解めっき等が挙げられる。

【0101】

20

また、金属酸化物若しくは金属窒化物を構成材料とする保護層20としては、アルミニウム、タンタル、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ等の酸化物や窒化物が挙げられる。このような酸化物層又は窒化物層を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、CVD法若しくは溶射法等の気相成長法、塗布法若しくは溶液析出法等の液相成長法、又はゾルゲル法等の公知の成膜技術を用いることができる。

【0102】

また、樹脂を構成材料とする保護層20としては、エポキシ系塗料等が挙げられる。このような樹脂層を形成する方法としては、上記の成分をケトン類等の溶媒に溶解させて塗布液を作製し、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法、ディップスピンコート法等を用いて非晶質層表面に塗布した後、例えば加熱するか、又は、この磁石素体10を大気中に放置して塗布液中の溶媒を揮発させて樹脂層を形成する方法を用いることができる。

30

【0103】

本実施形態の希土類磁石1においては、耐食性の向上の観点及び十分な磁気特性の確保の観点から、その保護層30の膜厚が5～100μmであると好ましく、更に生産コスト等の観点から、1～30μmであるとより好ましい。

【0104】

希土類磁石の用途は、ラインプリンター、自動車用スターター及びモーター、特殊モーター、サーボモーター、磁気記録装置用ディスク駆動、リニアアクチュエーター、ボイスコイルモーター、装置用モーター、工業用モーター、スピーカー及び核磁気共鳴診断用磁石などである。特に自動車用モーター等のオイルが飛沫するような環境で使用する場合には、保護層が耐酸化性を有しているのみでは、十分に耐食性に優れた希土類磁石を得ることが困難である。かかる観点においても、本実施形態により得られた希土類磁石1は、硫化物、水分、塩水などの種々の腐食要因物質に対する耐性を有しているので、十分に優れた耐食性を備えたものである。

40

【0105】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

50



## 【0106】

例えば、本発明の希土類磁石の製造方法の別の実施形態においては、ブラスト処理において、磁石素体10に砥粒180を衝突させる速度、磁石素体10の面に対する磁石素体10に砥粒180を衝突させる角度等を調節して、まず磁石素体10上の酸化膜等を除去する。続いて、これらの速度や角度等を再調整して上述のブラスト処理を行い、非晶質層を形成する方法がある。さらには、他の希土類磁石の製造方法の別の実施形態においては、非晶質層を形成しなくてもよい。このような希土類磁石においても、磁石素体10表面の酸化膜等が除去されているため、磁石素体10と保護層30との密着性に優れている。

## 【0107】

また、本発明の別の実施形態の希土類磁石の形状は、図示したような直方体に限定されず、用途に応じた形状を有していればよい。具体的に、ハードディスク装置の駆動部分若しくは自動車用モータに用いられる場合は、円弧状切片の断面を有する柱形であってもよい。また、工業用加工機械に用いられる場合は、リング状や円板状の形状であってもよい。

## 【0108】

また、別の実施形態の磁石素体10の構成材料としては、1種以上の希土類元素とCoとを含有するもの、あるいは1種以上の希土類元素とFeと窒素(N)とを含有するものなどが挙げられる。具体的には、例えば、Sm-Co系若しくはSm<sub>2</sub>-Co<sub>17</sub>系(数字は原子比を表す。)などのSmとCoとを含有するもの、あるいは、Sm-Fe-N系などのSmとFeとNとを含むものなどが挙げられる。上記の構成材料を用いた場合においても、非晶質層に含有される元素の組成比が、磁石素体に含有される主成分元素の組成比と実質的に同一であると好ましい。具体的には、例えば、Sm-Fe-N系磁石の場合は、その磁石素体の主成分元素であるSm、Fe及びNについて、磁石素体中のそれらの元素の組成比と、非晶質層中のそれらの元素の組成比とが、実質的に同一であると好ましい。

## 【0109】

本発明の希土類磁石は、上述の塩水噴霧試験の他、耐食性の評価方法である恒温恒湿試験及びプレッシャークッカー試験によっても、その腐食が認められないものである。ここで「恒温恒湿試験」とは、JIS-C-0097-2001に規定される耐食性評価試験をいい、試料を85℃、85%相対湿度の雰囲気中に504時間晒した後、腐食状態の確認を行う試験である。また、「プレッシャークッカー試験」とは、試料を120℃、飽和水蒸気が存在する雰囲気中に24時間晒した後、腐食状態の確認を行う試験である。

## 【実施例】

## 【0110】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0111】

## (実施例1)

まず、粉末冶金法によって作製した14Nd-1Dy-7B-78Fe(数字は原子比を表す。)の組成をもつ焼結体に対し、Arガス雰囲気中で600℃、2時間熱処理を施した。次いで、熱処理後の焼結体を56×40×8(mm)の大きさに切断加工し、さらにバレル研磨処理により面取りを行って磁石素体を得た。

## 【0112】

次に、得られた磁石素体を、アルカリ性の脱脂液を用いて洗浄した後、3%硝酸水溶液を用いて磁石素体の表面を活性化し、さらに十分に水洗した。

## 【0113】

続いて、図5に示すものと同様のイオンビーム処理装置を用いて磁石素体の表面にイオンビーム処理を10分間施した。このとき、ビーム処理室内及びプラズマ生成室内を $2 \times 10^{-6}$  Paに減圧した後、プラズマ生成室にArガスを流量20scc/分で導入し、フィラメント電源を50V、20A、イオン化電源を20V、0.5Aにしてプラズマを

発生させた。また、グリッドに 1.5 kV 程度の電圧をかけ、イオンビームを生成した。

【0114】

さらに、窒素ガス雰囲気においてテトラエトキシシラン及び水を蒸発させて常圧熱 CVD 法を行い、100 nm の SiO<sub>2</sub> 層（保護層）を形成した。このようにして実施例 1 の希土類磁石を得た。

【0115】

（実施例 2）

磁石素体を十分に水洗するまでは実施例 1 と同様に、磁石素体の作製及びその表面の洗浄を行った。

【0116】

続いて、図 6 のプラズマ処理装置を用いて磁石素体の表面にプラズマ処理を施した。このとき、プラズマ処理室内を 20 Pa 程度に減圧した後、

プラズマ処理室に Ar + N<sub>2</sub>（Ar = 15 scc/分、N<sub>2</sub> = 20 scc/分）ガスを導入した。また、高周波電源の高周波数は 13.56 MHz にし、高周波電源による出力を 400 W とした。これにより、200 V のセルフバイアスが発生した。

【0117】

さらに、ニッケルでめっき処理して、15 μm のニッケルめっき層（保護層）を形成した。このようにして実施例 2 の希土類磁石を得た。

【0118】

（実施例 3）

磁石素体を十分に水洗するまでは実施例 1 と同様に、磁石素体の作製及びその表面の洗浄を行った。

【0119】

続いて、図 4 のブラスト処理装置を用いて磁石素体の表面に大きさ #60 の鋼鉄粒子を砥粒として 10 分間、ブラスト処理を施した。ここで、噴射ノズルから砥粒を吹き出す圧力は、0.3 MPa とした。

【0120】

さらに、アルミニウムをプラズマ蒸着して 10 μm のアルミニウム層（保護層）を形成した。このようにして実施例 3 の希土類磁石を得た。

【0121】

（比較例 1）

磁石素体を十分に水洗するまでは実施例 1 と同様に、磁石素体の作製及びその表面の洗浄を行った。

【0122】

その後、ニッケルでめっき処理して、15 μm のニッケルめっき層（保護層）を形成した。このようにして比較例 1 の希土類磁石を得た。

【0123】

<結晶状態の確認>

まず、実施例 1～3 及び比較例 1 の希土類磁石を、各層の積層方向に切断した。そして、この切断により露出した断面について、TEM 観察を行った。その結果、実施例 1～3 の希土類磁石について、希土類磁石の表面側から中心付近までの間に、3つの層（表面側から第 1 層、第 2 層、第 3 層とする）が確認された。また、そのうちの第 3 層では、粒子の存在が確認された。

【0124】

一方、比較例 1 の希土類磁石においては、2つの層が確認された。

【0125】

次に、電子線回折法を用いて、実施例 1～3 及び比較例 1 の希土類磁石の、上記各層の結晶状態の確認を行った。その結果、実施例 1～3 の希土類磁石のいずれにおいても、第 1 層及び第 3 層に、結晶の存在を示唆する回折パターンが確認された。また第 2 層では結晶の存在を示唆する回折パターンが確認されなかった。

10

20

30

40

50

## 【0126】

上述の結果から想定される実施例1～3の希土類磁石についての模式断面拡大図を図7に示す。すなわち、実施例1の希土類磁石は、その表面側から、アモルファス構造を含有する保護層30（第1層）、非晶質層20（第2層）、及び結晶を含有する磁石素体10の層（第3層）が積層された状態になっていると考えられる。また、実施例2～3の希土類磁石は、その表面側から、結晶を含有する保護層30（第1層）、非晶質層20（第2層）、及び結晶を含有する磁石素体10の層（第3層）が積層された状態になっていると考えられる。

## 【0127】

実施例1～3の希土類磁石の断面構造を詳細に検討したところ、磁石素体10と非晶質層20との界面の粗さがRaとして1.27～1.45 $\mu$ mであったのに対して、非晶質層20と保護層10との界面の粗さはRaとして0.68～0.85 $\mu$ mであった。この結果から、非晶質層20の形成によって希土類磁石の表面粗さが改善されていることが確認された。

## 【0128】

一方、比較例1の希土類磁石についても、同様にして結晶状態の確認を行ったところ、2つの層のいずれも結晶の存在を示唆する回折パターンが確認された。

## 【0129】

## &lt;耐食性評価&gt;

得られた実施例1～3及び比較例1の希土類磁石について、JIS-C-0023-1 989による24時間の塩水噴霧試験を行い、耐食性を評価した。

## 【0130】

その結果、塩水噴霧試験において、実施例1～3の希土類磁石については発錆が認められなかったが、比較例1の希土類磁石は発錆が認められた。

## 【0131】

さらに、上記耐食性評価試験を行なった後、保護層の状態を確認した。電子顕微鏡（SEM）による保護層の表面観察を行った。実施例1～3の希土類磁石については保護層の剥離が認められなかった。一方、比較例1の希土類磁石については保護層の部分的な剥離が認められた。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0132】

【図1】好適な実施形態に係る希土類磁石を示す斜視図である。

【図2】図1に示される希土類磁石のI-I線に沿った断面図である。

【図3】R-Fe-B系磁石の相構成を示す模式拡大図である。

【図4】好適な実施形態に係る希土類磁石の製造方法に用いられるプラスト処理装置の正面模式図である。

【図5】好適な実施形態に係る希土類磁石の製造方法に用いられるイオンビーム処理装置の正面模式図である。

【図6】好適な実施形態に係る希土類磁石の製造方法に用いられるプラズマ処理装置の正面模式図である。

【図7】実施例のR-Fe-B系磁石の相構成を示す模式拡大図である。

## 【符号の説明】

## 【0133】

1…希土類磁石、10…磁石素体、20…非晶質層、30…保護層、180…砥粒（固体粒子）。

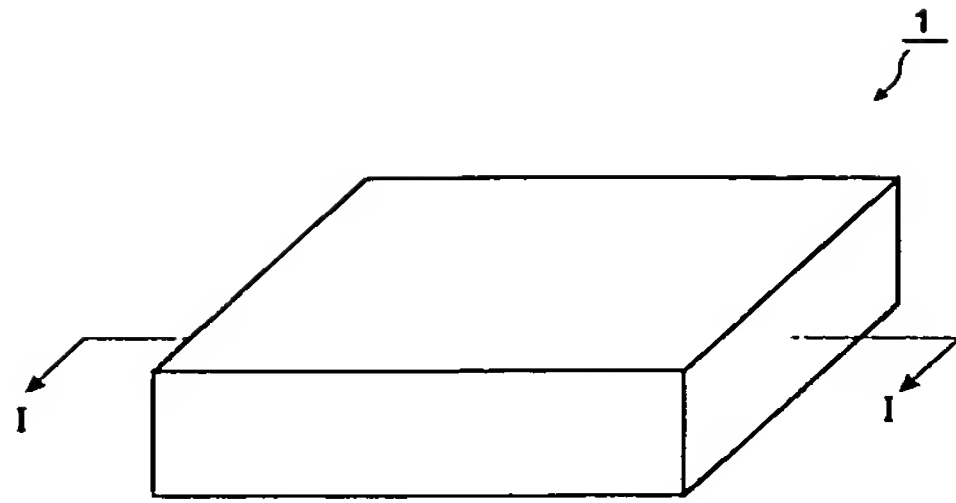
10

20

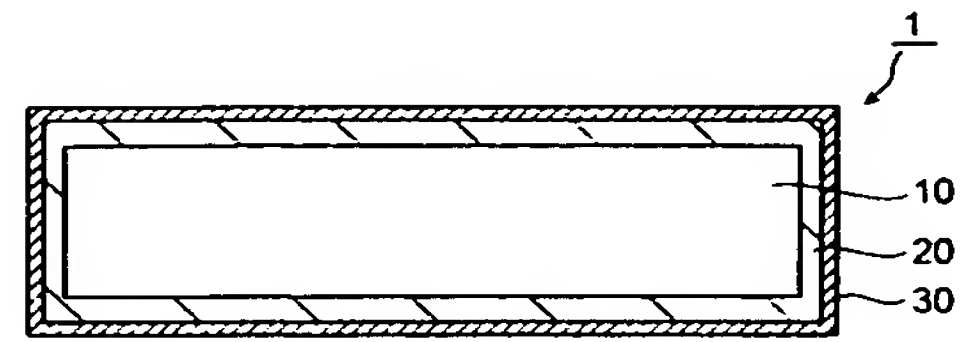
30

40

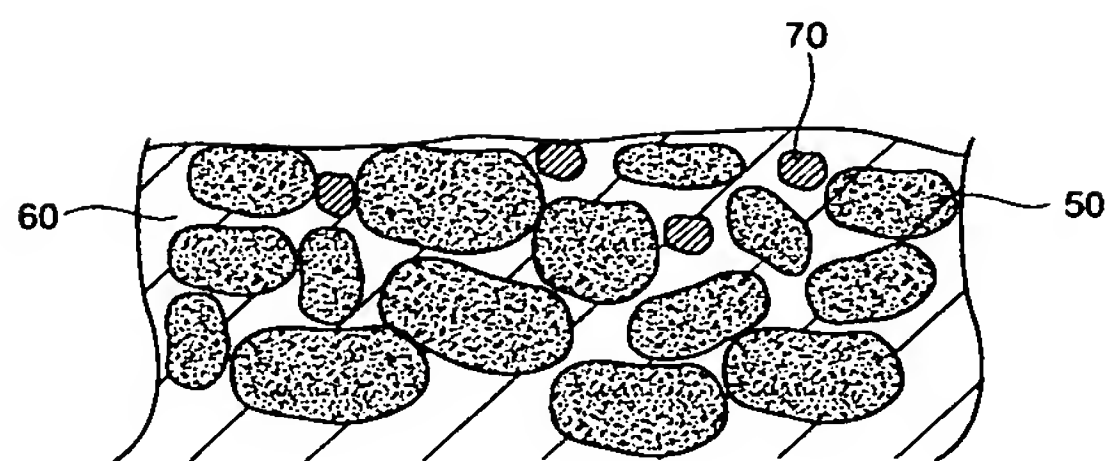
【図 1】



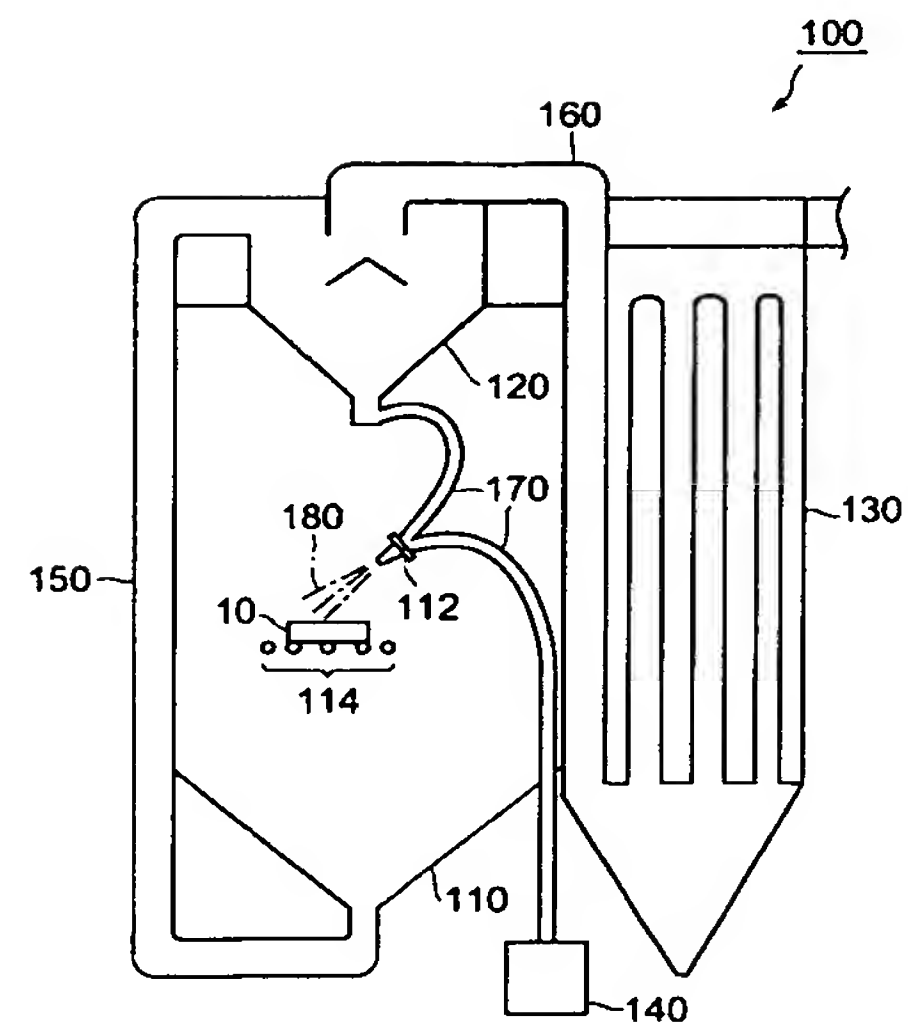
【図 2】



【図 3】

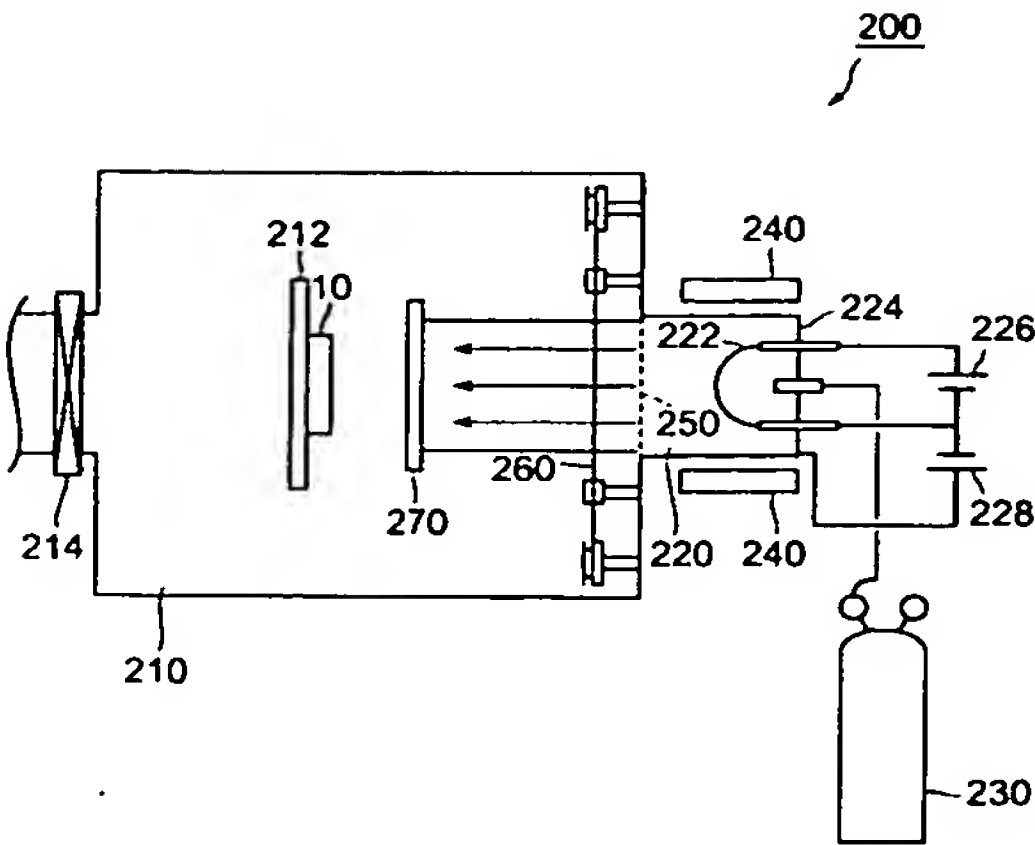


【図 4】

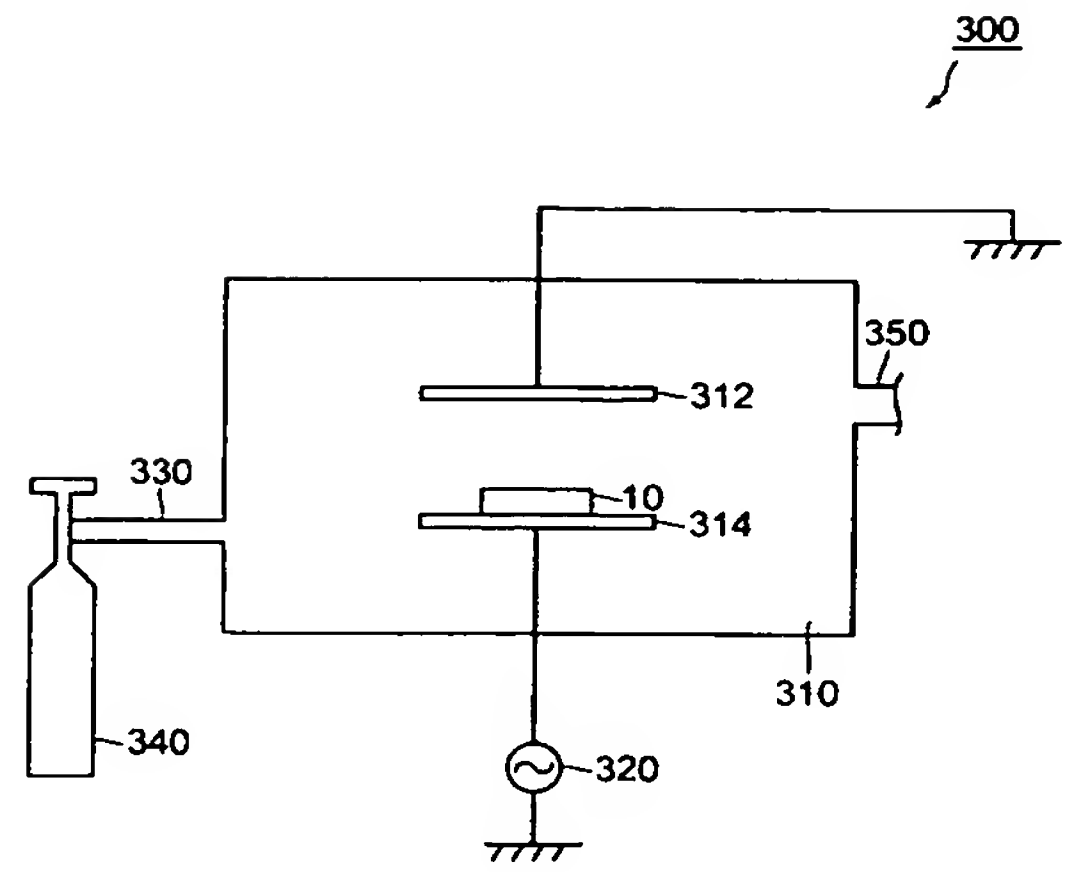




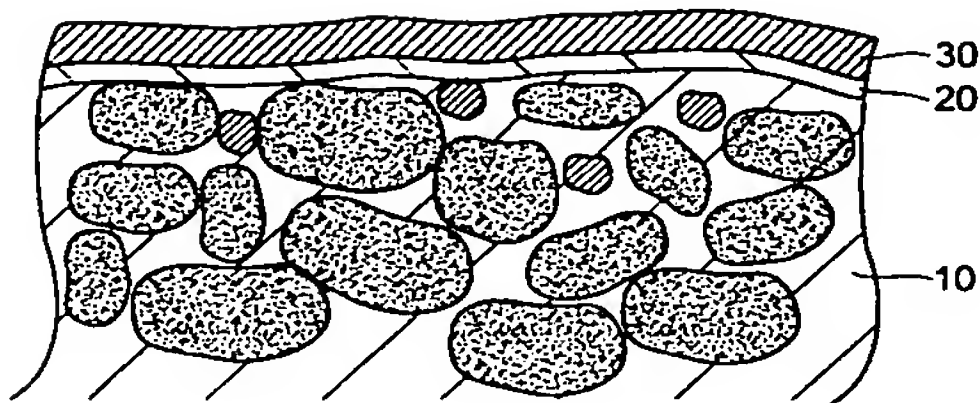
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 森 匡見

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 三輪 将史

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 田中 美知

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

Fターム(参考) 5E062 CD04 CG07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.